

**Aufbau- und Abbaureaktionen
kettenförmiger Schwefelverbindungen**

Gerhard A. Talsky

AUFBAU- UND ABBAUREAKTIONEN KETTENFÖRMIGER
SCHWEFELVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

R. UNIV.

BIBLIOTHEEK

LEIDEN

vorgelegt

von

Gerhard A. Talsky

aus

Mährisch Ostrau

Mai 1959

Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: **2.9. JULI 1959**

Meinen lieben Eltern,
meiner lieben Frau

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1957 bis Februar 1959 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv.Doze. Dr. Max Schmidt

möchte ich an dieser Stelle für seine mannigfachen Anregungen und die mir in jeder Weise grosszügig gewährte Unterstützung und Förderung meinen besonderen Dank sagen.

Gleichfalls danken möchte ich

Herrn Prof. Dr.-Ing. Egon Wiberg

für die während meiner Studienzeit mir zur Verfügung gestellten Institutsmittel.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555211_0083

Inhaltsübersicht

Seite

<u>A. Aufgabenstellung</u>	1
<u>B. Beschreibung der Ergebnisse</u>	2
<u>I. Literatur und Allgemeines</u>	2
<u>II. Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Schwefelwasserstoff bzw.</u> <u>dessen Alkylderivate</u>	7
1. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit H_2S	7
2. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Mercaptan	8
3. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Thiophenol	12
4. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dialkylsulfid	12
<u>III. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Sulfane, deren Alkylderivate</u> <u>sowie auf Sulfansulfonsäuren</u>	14
1. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfanen	14
a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff .	14
b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit höheren Sulfanen ..	23
2. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfansulfonsäuren	25
3. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfiden	25
4. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Thiosulfaten	26
5. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Alkyl- und Aryl- derivaten des Schwefelwasserstoffs	26
a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Mercaptan	26
b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Dialkylsulfid	27
<u>IV. Thiolyse von Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff</u>	27
<u>V. Thiolyse von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff</u>	28
1. Allgemeines	28
2. Darstellung von Bromsulfonsäure	28
3. Umsetzung von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff ...	29
<u>VI. Thiolyse von Rhodansulfonsäure mit Schwefelwasserstoff</u>	30
1. Allgemeines	30
2. Darstellung von Rhodansulfonsäure	30
a) Wasserfreie Rhodansulfonsäure aus $ClSO_3H$ und $AgSCN$..	30
b) Wasserfreie Rhodansulfonsäure aus SO_3 und $HSCN$	32
c) Umsetzung von Rhodansulfonsäure mit Schwefelwasserstoff	32
<u>VII. Thiolyse von Halogensulfonsäureestern mit Sulfanen</u>	33
1. Allgemeines	33
2. Umsetzung von Chlorsulfonsäurealkylester mit Sulfanen	34

	Seite
3. Umsetzung von	
Chlorsulfonsäurealkylester mit Sulfiden	36
4. Kinetik der Reaktion von Chlorsulfonsäureestern mit NaOH und NaSH	36
5. Verhalten von Fluorsulfonsäurealkylester gegenüber Schwefel- wasserstoff	39
6. Umsetzung von Chlorsulfonsäuresilylester mit Schwefel- wasserstoff	39
7. Theoretische Deutung der Ergebnisse	41
<u>VIII. Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen sowie des</u> <u>elementaren Schwefels</u>	43
1. Literatur und Allgemeines	43
2. Sulfitabbau von Sulfanen und deren quantitative Bestimmung.	46
3. Sulfitabbau von Schwefel und dessen quantitative Bestimmung in anorganischen und organischen Substanzen	49
4. Cyanidabbau von Sulfanen und deren quantitative Bestimmung	53
5. Cyanidabbau von Schwefel und dessen quantitative Bestimmung	55
6. Allgemeine Anwendung der Hypothese	55
<u>C. Beschreibung der Versuche</u>	61
<u>I. Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Schwefelwasserstoff bzw.</u> <u>dessen Alkyllderivate</u>	61
1. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Schwefelwasserstoff....	61
2. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Mercaptan (Versuche 1-2)	61
3. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Thiophenol (Versuche 3-4)	64
4. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dialkylsulfid (Versuche 5-8)	66
<u>II. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Sulfane, deren Alkyl-</u> <u>derivate sowie auf Sulfansulfonsäuren</u>	69
1. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfanen	69
a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff (Versuche 9-50)	69
b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit höheren Sulfanen (Versuche 51-54)	88
2. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfansulfonsäuren (Versuche 55-56)	93

3. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfiden (Versuche 57-58)	95
4. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Thiosulfat (Versuche 59-60)	96
5. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Alkyl- und Arylderivaten des Schwefelwasserstoffs	97
a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Mercaptan (Versuche 61-62)	97
b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Dialkylsulfid (Versuche 63-64)	99

<u>III. Thiolyse von Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff</u> (Versuche 65-66)	99
---	----

<u>IV. Thiolyse von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff</u> (Versuche 67-69)	101
---	-----

<u>V. Thiolyse von Rhodansulfonsäure mit Schwefelwasserstoff</u> (Versuche 70-77)	103
--	-----

<u>VI. Thiolyse von Halogensulfonsäureestern mit Sulfanen</u>	110
---	-----

1. Umsetzung von Chlorsulfonsäurealkylestern mit Sulfanen (Versuche 78-82)	110
2. Umsetzung von Chlorsulfonsäurealkylestern mit Sulfiden (Versuche 83-84)	114
3. Kinetik der Reaktion von Chlorsulfonsäureestern mit NaOH und NaSH (Versuche 85-91)	116
4. Umsetzung von Chlorsulfonsäuresilylester mit Schwefelwasser- stoff (Versuche 92-95)	119

<u>VII. Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen sowie des elemen- taren Schwefels</u>	123
1. Sulfitabbau von Sulfanen und Schwefel (Versuche 96-105)	123
2. Cyanidabbau von Sulfanen und Schwefel (Versuche 106-108)	132

<u>D. Zusammenfassung</u>	139
---------------------------------	-----

<u>E. Literaturverzeichnis</u>	147
--------------------------------------	-----

A. Aufgabenstellung

Nachdem es vor einigen Jahren gelungen war, die Thioschwefelsäure in Form ihres Diätherates zu isolieren, interessierte die Frage, ob diese Säure nur durch die Stabilisierung als Oxoniumsalz oder aber auch ohne stabilisierende Faktoren in solvatfreier Form beständig ist. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurde die Aufgabe gestellt, die Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Schwefelwasserstoff und seinen Mono- bzw. Dialkylderivaten zu untersuchen.

Als zweiter Weg zur Darstellung freier Thioschwefelsäure und Alkylthioschwefelsäuren sollte die Reaktion von Chlorsulfonsäure mit Sulfanen sowie Sulfan-derivaten untersucht werden, wobei auch die Umsetzungen von Chlorsulfonsäureestern und anderen Halogensulfonsäuren bzw. Pseudohalogensulfonsäuren interessant erschienen.

Ein Hauptproblem bei der präparativen Arbeit mit Sulfonsäuren von Schwefelwasserstoffen und anderen kettenförmig gebauten Schwefelverbindungen bilden bis heute immer noch die analytischen Verfahren zu ihrer Untersuchung und Charakterisierung. Es sollte daher systematisch die Einwirkung nukleophiler Agenzien, die häufig zur Analyse herangezogen werden, auf kettenförmige Schwefelverbindungen untersucht werden, wobei besonders der quantitative Verlauf der Reaktionen solcher Schwefelketten mit Sulfit und mit Cyanid interessierte.

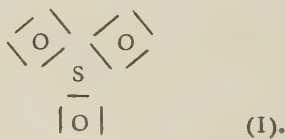
Die vorliegende Arbeit zeigt, wie die gestellten Aufgaben gelöst und dabei eine Reihe neuer Schwefelverbindungen und Verfahren zu ihrer Analyse aufgefunden werden konnten.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Literatur und Allgemeines

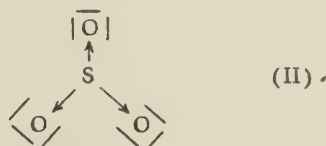
Schwefelsäureanhydrid ist eine schon seit langem bekannte Verbindung, deren Geschichte weit in vergangene Jahrhunderte zurückreicht. Sicherlich wurde es bereits im Mittelalter bei der Destillation von Vitriol beobachtet. In GEORG RIPLEYS Schriften¹ aus dem Jahre 1649 findet man im Anschluss an die Beschreibung der Schwefelsäureherstellung aus Eisenvitriol folgenden Hinweis: "Durch den Hinzutritt des 'Merkurs' (d.h. der Schwefelsäure) verbindet sich der Vitriol unsichtbar mit dem Merkur und bringt ihn zum Gefrieren und ist gefroren (congelatus) in ihm verborgen, ohne äusserlich glänzende Färbung oder irgendwelche Feuchtigkeit aufzuweisen". Dies ist eine zutreffende Beschreibung des Anhydrids der Schwefelsäure, dessen spätere Benennung als "oleum vitrioli glaciale", "Eisöl", durch den Ausdruck "congelatus" vorgezeichnet wurde. — Auch eine Abhandlung des THEOPHRAST VON HOHENHEIM gen. PARACELSUS² über den Spiritus, das rote Öl und den trockenen Spiritus muss in diesem Sinn gedeutet werden. In Anlehnung daran schrieb 1677 BASILIUS VALENTINUS³ "(aus dem Vitriol) hast du zu gewarten einen Spiritum weisser Form, ein Oleum rother Qualität und nach diesen beyden ein Christallisch Salz".

Die Chemie des Schwefeltrioxyds lässt sich am besten überblicken und verstehen, wenn man den Molekülbau dieses so wichtigen Schwefeloxys betrachtet. Monomeres SO_3 besitzt im Gaszustand eine ebene, symmetrische Anordnung; die 3 Sauerstoffatome sind nach K.J. PALMER⁴ gleichmässig unter einem Winkel von 120° um das Zentralatom Schwefel im Abstand von $1.43 \text{ \AA}$ gelagert:

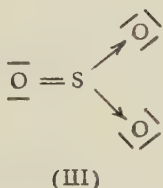


Für die ebene Struktur sprechen Untersuchungen des UV-Absorptionsspektrums und des Ramanspektrums sowie der Polarisation der Ramanlinien durch H. GERDING^{5,6,7}, der Befund der Dipollosigkeit der SO_3 -Dampfmolekel nach A. SMITS⁸, ferner die Übereinstimmung der Ramanspektren von SO_3 , NO_3^- und CO_3^{--} ⁶; sie ist auch nach der Regel von W.H. ZACHARIASEN⁹ für Molekel oder Gruppen vom Typus XY_3 zu erwarten.

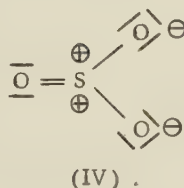
In der von G. HÄGG¹⁰ aufgestellten Elektronenformel besitzt die Schwefeltrioxydmolekel ein Elektronensextett mit drei semipolar gebundenen Sauerstoffatomen:



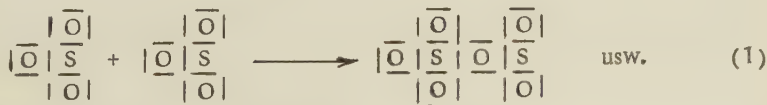
J. A. WASASTJERNA¹¹ geht noch einen Schritt weiter und nimmt auf Grund von Betrachtungen über die Molrefraktion an, dass sämtliche AussenElektronen von den Sauerstoffatomen beansprucht werden, kommt also zu der Formel $\text{S}^{6+}(\text{O}^{2-})_3$. Zuletzt sei noch die Ansicht über die Struktur des Schwefeltrioxyds nach C. PRÉVOST¹² wiedergegeben, nach der nur zwei Sauerstoffe semipolar gebunden wären:



bzw.

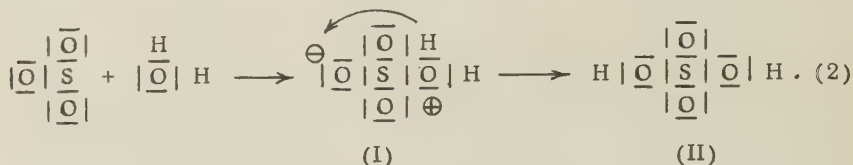


In den obigen Formeln I und II besitzt die Molekel nur ein Elektronensextett, das im allgemeinen nicht sonderlich stabil ist. Nach den Theorien von W. KOSSEL¹³ und G. N. LEWIS¹⁴ haben solche Verbindungen das Bestreben, eine Achterschale, also eine Edelgaskonfiguration zu erreichen. Als sog. Lewis-Säure mit Elektronenlücke sucht SO_3 sein Oktett mit Hilfe einer Lewis-Base, einer Verbindung mit mindestens einem freien Elektronenpaar, aufzufüllen. Dies kann nun auf verschiedene Weise erfolgen. Im einfachsten Fall fungiert ein weiteres Schwefeltrioxydmolekül dank seiner freien Elektronenpaare am Sauerstoff als Reaktionspartner:



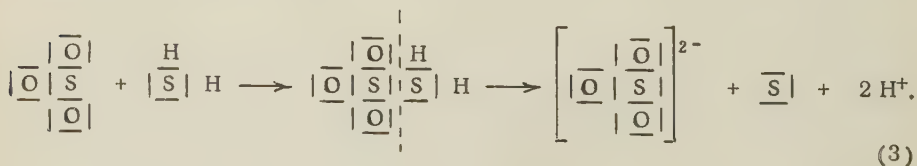
Es kommt so allerdings über das Doppelmolekül hinaus unterhalb des Siedepunktes zur Ausbildung von $(\text{SO}_3)_3$ -Ringen oder langen Ketten $(\text{SO}_3)_x$, wie sie in der eisförmigen oder den asbestartigen Modifikationen des Schwefelsäureanhydrids vorliegen¹⁵.

Schwefeltrioxyd gehört danach auf Grund seines Molekülbaues zu den reaktionsfähigsten Verbindungen der anorganischen Chemie, worauf bereits J.W. DÖBEREINER¹⁶ in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1815 hinwies. — So vereinigt es sich z.B. mit Wasser sehr lebhaft, in grösseren Mengen oft unter explosionsartiger Licht- und Wärmeentwicklung, zu Schwefelsäure¹⁷; dabei haben wir uns folgenden Reaktionsablauf vorzustellen:

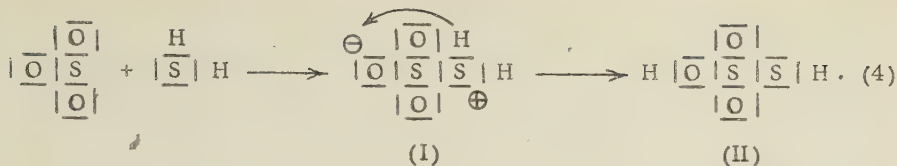


Die Existenz des Primäradduktes I in Gleichung (2), dem man auch eine zwitterionische Struktur $\text{H}_2\text{O}^+\text{SO}_2\text{O}^-$ zuschreiben kann, macht P. BAUMGARTEN¹⁸ durch seine Untersuchungen am Monohydrat des SO_3 , der konzentrierten Schwefelsäure, wahrscheinlich. Bei der Einwirkung auf Pyridin bildet sich nämlich nicht nur Pyridinsulfonsäure, sondern auch, allerdings in geringer Menge, die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{SO}_2\text{O}^-$, die man sonst nur durch Reaktion der Base mit SO_3 oder Stoffen, die dieses leicht abgeben, erhält.

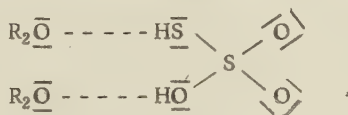
Die entsprechende Umsetzung mit dem Thioanalogon des Wassers, also die Einwirkung von gasförmigem Schwefelwasserstoff auf Schwefeltrioxyd, führten J.W. DÖBEREINER¹⁶ und A. GEUTHNER¹⁹ durch; sie erhielten als Reaktionsprodukte Schwefel, Schwefeldioxyd und Wasser. An diesem Beispiel erkennt man die zweite wichtige Eigenschaft des Anhydrids der Schwefelsäure, nämlich seine ausgeprägte Oxydationswirkung. Der Tendenz zur Ausbildung eines Elektronenoktetts kann nicht nur durch Anlagerung einer Substanz mit freien Elektronenpaaren und eventuell anschliessender Protonenwanderung genüge getan werden, sondern SO_3 kann auch einem geeigneten Stoff zwei Elektronen unter Bildung des Sulfitanions entreissen:



Gegen flüssigen Schwefelwasserstoff verhält sich nach W. BILTZ²⁰ Schwefeltrioxyd bemerkenswert inaktiv. J. PICCARD und E. THOMAS²¹ schlossen durch eine indirekte Methode auf die Bildung von Thioschwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff bei -50°C in flüssigem Kohlendioxyd unter Druck:



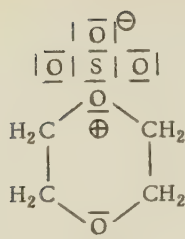
Tatsächlich konnte aber erst M. SCHMIDT²² diese Reaktion des Schwefeltrioxyds, die analog der Umsetzung mit Wasser nach Gleichung (2) abläuft, zum erstenmal 1956 verifizieren: In wasserfreiem Äther findet nämlich bei -78°C keine Redoxreaktion statt, sondern es bildet sich über das Addukt I in Gleichung (4) unter Protonenwanderung wasserfreie Thioschwefelsäure in Form des Diätherates



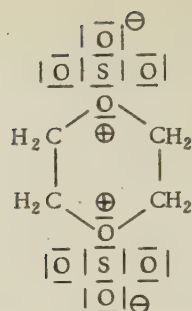
Damit war aber noch nicht die Frage beantwortet, ob die Verbindung nur durch die Oxoniumsalzbildung stabilisiert wird oder aber auch in solvatfreier Form existent ist. Desgleichen wusste man bisher noch recht wenig über das Verhalten von Schwefelsäureanhydrid gegenüber organischen Derivaten des Schwefelwasserstoffs. Man wusste nur von den entsprechenden Sauerstoffanaloga, also von Alkoholen und Äthern, dass sich damit wohl primär ebenfalls Addukte bilden, die aber dann Umlagerung zu Derivaten der Schwefelsäure erleiden¹⁸, z.B.



In einzelnen Fällen konnten die Primäraddukte gefasst werden. So gelang es C.M. SUTER²³, die zwitterionischen Addukte von SO₃ an Dioxan zu isolieren:

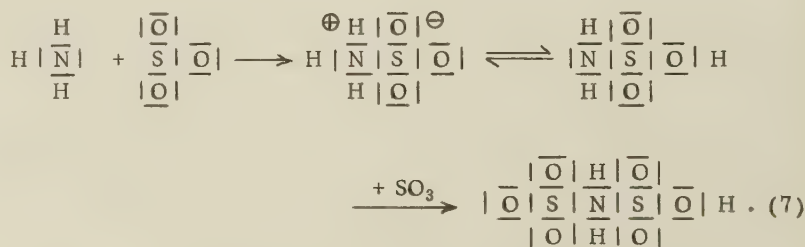


und



Schwefeltrioxyd ist nicht nur in der Lage, einsame Elektronenpaare der Elemente der 6. Gruppe wie Sauerstoff, Schwefel oder Selen zu binden, sondern auch solche von Phosphor, Stickstoff, den Halogenen u.a. Nur einige Beispiele mögen dies erläutern.

Die Lewisbase Ammoniak bildet mit Schwefeltrioxyd Imidodisulfonsäure neben wenig Amidosulfonsäure.¹⁸



Bei Einwirkung von Pyridin erhält man, wie bereits oben erwähnt, das primäre Addukt N-Pyridinsulfonsäure²⁴.

Elementares Jod und Schwefeltrioxyd geben nach Untersuchungen von R. WEBER²⁵ die Verbindungen $\text{J}_2 \cdot \text{SO}_3$, $\text{J}_2 \cdot 2 \text{SO}_3$ und $\text{J}_2 \cdot 6 \text{SO}_3$, denen nach P. BAUMGARTEN¹⁸ folgende Konstitution zuzuschreiben ist:



Aus Chlorcyan und Schwefelsäureanhydrid erhält man Chlorsulfonsäurecyanat,²⁶



Mit Fluorwasserstoff^{27, 28} und Chlorwasserstoff²⁹ entstehen in glatter Reaktion die entsprechenden Halogensulfonsäuren, z.B.



Die zunächst sich bildenden Primäraddukte lagern sich leicht unter Protonenwanderung in die Fluor- bzw. Chlorsulfonsäure um; allerdings reagieren diese Verbindungen oft so wie Anlagerungsprodukte, wie das die leichte Abspaltung von SO_3 zeigt.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde in der vorliegenden Arbeit besonders das Verhalten von Halogen- und Pseudohalogensulfonsäuren sowie einiger ihrer Derivate gegenüber Sulfanen, Sulfansulfonsäuren, anorganischen und organischen Sulfiden untersucht.

II. Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Schwefelwasserstoff bzw. dessen Alkylderivate

1. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit H_2S

Vereinigt man eine Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Frigen bei -78°C in Abwesenheit von Wasser mit einer ätherischen Schwefelwasserstofflösung, so bildet sich nach Gleichung (4) in glatter Reaktion das Diätherat der freien Thioschwefelsäure. M. SCHMIDT²² konnte auf diese Weise die bisher unbekannte Verbindung synthetisieren. Lässt man dagegen die SO_3 -Frigenlösung in Abwesenheit von Äther auf flüssigen Schwefelwasserstoff einwirken^{30,31}, engt hierauf das Reaktionsgemisch bei -50°C bis auf etwa $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Volumens ein, so tritt zwischendurch nur Abscheidung eines weissen Niederschlages auf. Nach Verdünnen mit frischem, vorgekühltem Frigen ergibt die Analyse nur sehr wenig Sulfit und Spuren H_2S , zeigt keine Thiosulfat- oder Polythionatreaktion, jedoch sehr viel Sulfat. Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man auf festes SO_3 bei -78°C direkt flüssigen Schwefelwasserstoff einwirken lässt.^{30,31} Das Schwefeltrioxyd löst sich zwar im überschüssigen H_2S , kann aber nach Abziehen des letzteren im Vakuum bei -78°C quantitativ wiedergewonnen werden. Sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels ist es also nicht möglich, ausgehend von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelwasserstoff, zur Thioschwefelsäure zu gelangen. Die beiden Komponenten bilden lediglich ein labiles Addukt I nach Gleichung (4), in welchem selbst bei -78°C der Schwefelwasserstoff noch einen so hohen Dampfdruck besitzt, dass die Verbindung unter diesen Bedingungen im Vakuum quantitativ in ihre Komponenten

zerfällt. Nur in Solventien mit hoher Dielektrizitätskonstante erfolgt die nach Gleichung (4) zur $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ führende Protonenwanderung.²²

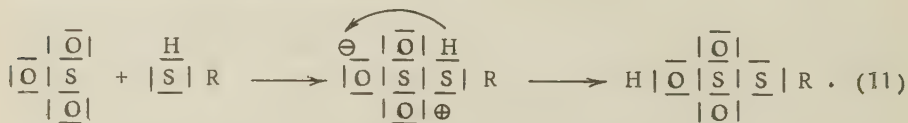
2. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Mercaptan

Die Salze der S-Alkylthioschwefelsäure werden nach ihrem Entdecker H. BUNTE³² als "Buntesalze" bezeichnet. Man stellt sie im allgemeinen durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden³² oder Dialkylsulfaten³³ auf Natriumthiosulfat her:



In wässriger Lösung sind die aus den Salzen mit Mineralsäure freigemachten Säuren einige Zeit beständig. Der Versuch, die wasserfreie Verbindung durch Eindampfen der wässrigen Lösung zu gewinnen, stiess auf ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Thioschwefelsäure selbst; es trat immer Zersetzung unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Schwefel sowie Bildung von Disulfiden und Sulfonsäuren auf. Nur in einigen Fällen sind freie, jedoch an der Alkylgruppe substituierte S-Alkylthioschwefelsäuren bekannt, z.B. die 3-Aminopropan-1-Thioschwefelsäure³⁴, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ oder die Benzylthioschwefelsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{SO}_3\text{H}$.³⁵

In Anlehnung an die Synthese von wasserfreier Thioschwefelsäure aus Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff²² nach Gleichung (4) war zu erwarten, dass man bei Umsetzungen mit den entsprechenden Alkylderivaten des H_2S , den Mercaptanen, unter geeigneten Bedingungen zu den gesuchten wasserfreien S-Alkylthioschwefelsäuren kommen müsste:



Dies war in der Tat der Fall. Fügt man zu einer ätherischen Lösung des Mercaptans, z.B. n-Butylmercaptan, bei -78°C eine Lösung von SO_3 in Frigen und zieht das Lösungsmittel bei -35°C im Vakuum ab, so hinterbleibt eine ölige Substanz, welche durch quantitative Analyse als Monoätherat der freien S-Butylthioschwefelsäure identifiziert werden konnte (Versuch 1). Das Natrium- bzw. Ammonsalz erhält man mit Hilfe von alkoholischem Natriumäthylat bzw. ätherischem Ammoniak (Versuch 2).

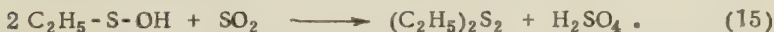
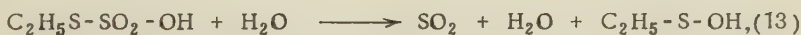
Die freie n-Butylthioschwefelsäure ist als Ätherat nur bei -78°C einige Tage beständig; sie zersetzt sich bei -30°C bereits allmählich, schnell innerhalb weniger Stunden bei Zimmertemperatur unter Ausbildung von 2 Schichten und

Schwefeldioxydentwicklung. Die obere farblose Schicht konnte qualitativ mit Nitroprussidnatrium und KCN³⁶ als Disulfid nachgewiesen, durch Destillation mit Zink und Schwefelsäure in das Mercaptan übergeführt und nach E. WERTHEIM³⁷ durch Umsetzung mit Quecksilbercyanid als Quecksilber(II)salz, (C₄H₉S)₂Hg, identifiziert werden. Die untere gelbliche Schicht löste sich nur zum geringen Teil in Wasser, reduzierte langsam Jodlösung und färbte FeCl₃ rotorange, was einen Hinweis auf das Vorhandensein einer Sulfinsäure darstellt.³⁸ Der in Wasser lösliche Anteil war Schwefelsäure (Versuch 1e).

Bereits H. BUNTE³² untersuchte den Zerfall des Natriumsalzes der Äthylthioschwefelsäure beim Kochen mit Wasser bzw. in Gegenwart von Säure und fand als Reaktionsprodukte Sulfat und Mercaptan vor.



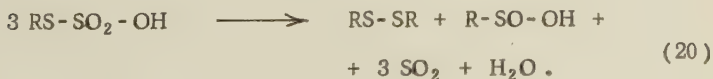
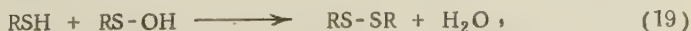
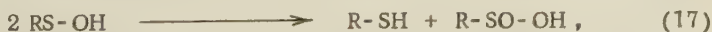
Im Gegensatz dazu erklärte A. GUTMANN³⁹ den sauren Zerfall über die intermediär sich bildende Sulfensäure, die er durch Oxydation von Arsenit zu Arsenat nachwies.



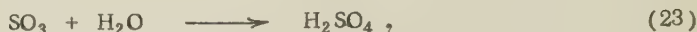
E. FROMM⁴⁰ formulierte den Zerfall zwar auch über die Sulfensäure, isolierte aber als Reaktionsprodukte ausser Mercaptan und Sulfit auch noch Sulfinsäure. Er stellte sich den Ablauf folgendermassen vor:



Wendet man die obigen Anschauungen auf den thermischen Zerfall der freien Alkylthioschwefelsäure in Abwesenheit von Wasser an, so kann man sich das Auftreten von Disulfid, SO₂, Sulfinsäure und Schwefelsäure so erklären:

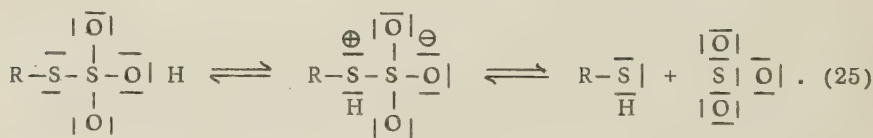


Schwefelsäure bildet sich nach der zweiten Zerfallsmöglichkeit, die ähnlich dem Zerfall der wasserfreien Thioschwefelsäure abläuft:

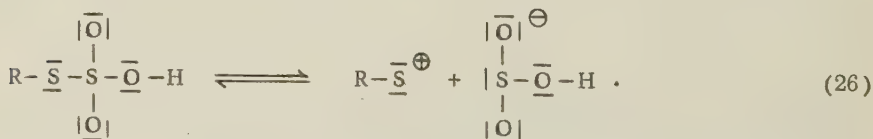


Alle diese Reaktionen lassen sich aber unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachten, wenn man die oben bereits beschriebenen zwei Reaktionsmöglichkeiten des Schwefeltrioxyds berücksichtigt, nämlich die Möglichkeit, sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base zu fungieren.

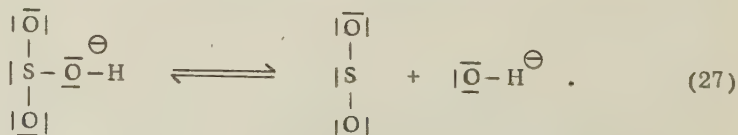
Der Zerfallsmechanismus sieht dann so aus: bei höherer Temperatur wird die Arylthioschwefelsäure in Umkehrung ihrer Bildung in Mercaptan und Schwefeltrioxyd gespalten



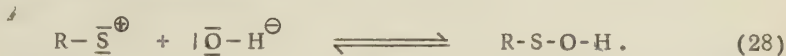
Andererseits kann bei Temperaturerhöhung auch die oxydierende Wirkung des Schwefeltrioxyds auftreten, die sich darin aussert, dass der Schwefel des SO_3 sich nicht nur an dieses freie Elektronenpaar des Mercaptanschweifels anlagert und die Elektronen mit diesem teilt, sondern sie ganz für sich beansprucht und damit in das Sulfitanion übergeht



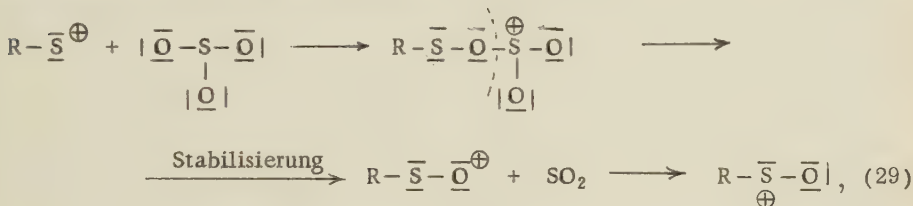
Durch Abspaltung von OH^- entsteht das mesomeriestabilisierte Schwefeldioxyd



Das Sulfeniumion $\text{R}\bar{\text{S}}^+$ kann nun in Konkurrenzreaktion mit verschiedenen, nukleophilen Partnern treten, z.B. mit den nach Gleichung (27) entstandenen Hydroxylionen unter Bildung von Sulfensäure:



Die zweite Möglichkeit besteht in der Anlagerung des Sulfeniumions an eine nach Gleichung (25) entstandene SO_3 -Molekel, Abspaltung von SO_2 und Vereinigung mit einem Hydroxylion zur Sulfinsäure.



Schliesslich kann das Sulfeniumion auch noch mit dem nach Gleichung (25) gebildeten Mercaptan in einer Redoxreaktion zum Disulfid führen



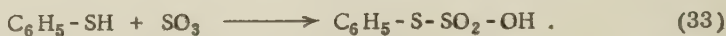
Das entstandene Wasser bildet mit einem Teil des Schwefeltrioxyd (Gleichung 25) Schwefelsäure.

Wie aus obiger Formulierung ersichtlich, ist der Weg über die Sulfensäure nicht zwingend; das Auftreten von Sulfinsäure kann ja glatt nach den Gleichungen (29) und (30) erfolgen.

3. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Thiophenol

P. BAUMGARTEN⁴¹ stellte das Pyridiniumsalz der S-Phenylthioschwefelsäure durch Einwirkung von N-Pyridin-Sulfonsäure auf Thiophenol her. Es gelang auch bei dieser Verbindung nicht — ebenso wie bei den Alkylthioschwefelsäuren — die wasserfreie Säure durch Eindampfen der wässrigen Lösung zu erhalten, ohne dass Zersetzung in Diphenyldisulfid, Thiophenol, Schwefelsäure und schweflige Säure⁴¹ eintrat.

Dagegen konnte durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf in Äther gelöstes Thiophenol unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei -78°C leicht die freie Phenylthioschwefelsäure in Form ihres Ätherates dargestellt werden (Versuch 3)



Ätherische Ammoniaklösung führt die Verbindung glatt in das Ammonsalz über (Versuch 4).

Auch die freie Phenylthioschwefelsäure ist bei Zimmertemperatur unbeständig; innerhalb einiger Stunden scheiden sich Kristalle von Diphenyldisulfid ab (Versuch 3).

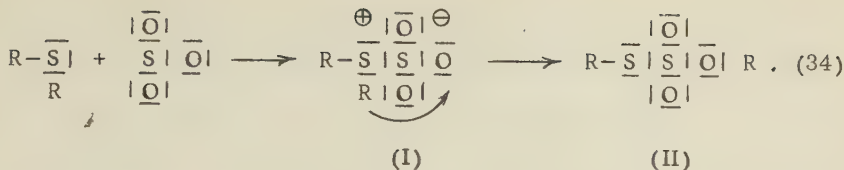
4. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dialkylsulfid

Es war nach den bisherigen Ergebnissen interessant, das Verhalten einer Dialkylverbindung des Schwefelwasserstoffs gegenüber Schwefeltrioxyd zu prüfen.

Alkylthioäther besitzen ebenso wie H_2S ein gewinkeltes Molekül. Der Valenzwinkel beträgt z.B. nach N. GOPALA PAI⁴² beim $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 87.8° , beim flüssigen Schwefelwasserstoff nach A.H. NIELSEN⁴³ $92^{\circ}20'$. Dank der beiden freien Elektronenpaare des Schwefels sind die Dialkylsulfide ebenfalls Lewis-Basen und daher in der Lage, mit einer Reihe von Substanzen Anlagerungsverbindungen zu bilden. Es sei in diesem Zusammenhang nur an die zahlreichen Addukte mit anorganischen Salzen, an die Reaktion mit Alkylhalogeniden zu den Sulfoniumsalzen⁴⁴ $[\text{R}_2 = \overset{\oplus}{\text{S}}\text{-R}] \text{J}^-$, die ihrerseits wieder zur Addition von Metallsalzen befähigt sind, sowie an die Verbindungen mit BH_3 , BR_3 ⁴⁵ und BF_3 ⁴⁶ erinnert.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ bildet mit SO_2 ein labiles Addukt⁴⁷, das durch thermische Analyse nachgewiesen wurde. Über eine Reaktion mit Schwefeltrioxyd wurde bisher im Zusammenhang mit anderen SO_3 abgebenden Mitteln ausser in einer dürftigen engl. Patentangabe⁴⁸ aus dem Jahre 1948 nichts berichtet.

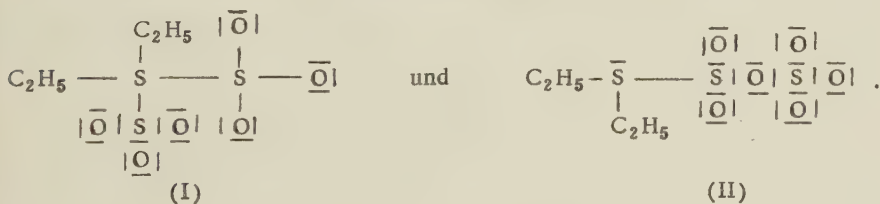
Nach den bisherigen Erfahrungen mit Schwefelwasserstoff und Mercaptanen war zumindest eine Adduktbildung (I), eventuell auch eine Umlagerung zur Dialkylthioschwefelsäure (II) zu erwarten:



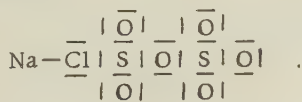
Genaue Untersuchungen des Problems zeigten jedoch, dass nach Anlagerung des Schwefeltrioxyds an das Dialkylsulfid die Wanderung der Alkylgruppe analog der Protonenwanderung, wie sie z.B. bei der Darstellung der Thioschwefelsäure oder der S-Alkylthioschwefelsäure nach den Gleichungen (4) und (11) auftritt, weder in inerten Solventien noch in Gegenwart von Äther eintritt.

Versetzt man eine Lösung von Diäthylthioäther in Tetrachlorkohlenstoff, Frigen oder Äther bei 0°C unter Kühlung mit ebenso kalter SO₃-Frigenlösung im Molverhältnis 1:1, so scheidet sich ein Öl ab, das nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert und bei +34 bis +36°C schmilzt (Versuche 5 und 6). Die Verbindung ist stark hygroskopisch und wird von Wasser sofort in ihre Komponenten gespalten. Die quantitative Schwefelbestimmung ergab, dass es sich tatsächlich um ein Additionsprodukt von Schwefeltrioxyd an Diäthylsulfid handelt.

Lässt man unter gleichen Bedingungen 2 Mol SO₃ auf 1 Mol (C₂H₅)₂S einwirken, so scheidet sich nach Abziehen des Lösungsmittels ebenfalls eine kristalline Substanz ab, die jedoch bei 42-44°C schmilzt (Versuch 7). Sie ist noch hygroskopischer als die oben beschriebene und spaltet in Wasser sofort wieder in SO₃ und Diäthylsulfid auf. Für die Verbindung sind nun 2 Formeln denkbar:



Die Tatsache, dass beim Molverhältnis 1:3 keine kristalline Verbindung, sondern ein Eutektikum erhalten wird (Versuch 8), spricht für Formel (I); der Anlagerung eines weiteren Mols SO₃ wäre durch Formel (II) keine Grenzen gesetzt. Der letzteren Formulierung entspricht nämlich nach P. BAUMGARTEN¹⁸ die von W. TRAUBE⁴⁹ aufgefundenene Verbindung.



Die endgültige Entscheidung wird wohl nur eine röntgenographische oder UR-Analyse erbringen können.

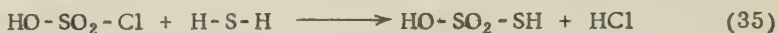
III. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Sulfane, deren Alkylderivate sowie auf Sulfansulfonsäuren

1. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfanen

a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Nachdem es, wie oben beschrieben, nicht gelang, Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff in Abwesenheit von Äther und Wasser miteinander zur Reaktion zu bringen, wurde nun versucht, dies über den Umweg eines reaktionsfähigen Zwischenproduktes zu erreichen.

Wie bereits M.G. AIMÉ²⁹ 1835 feststellte, bildet sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Schwefeltrioxyd nach Gleichung (9) Chlorsulfonsäure. Es war nun zu erwarten, dass diese Verbindung im Gegensatz zu SO_3 auch im ätherfreien Medium mit H_2S unter Bildung von Thioschwefelsäure in einer Thiolysereaktion reagieren kann, da ja bei der Umsetzung



keine Protonenwanderung nötig ist.

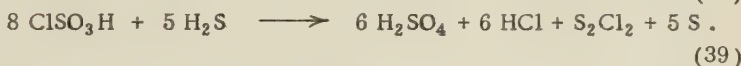
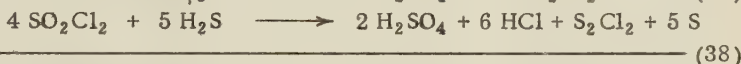
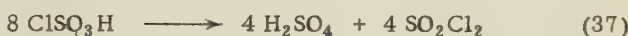
Kondensiert man auf reine Chlorsulfonsäure unter sorgfältigem Wasserausschluss bei -186°C Schwefelwasserstoff und zieht man nach langsamem Erwärmen auf -78°C den Überschuss wieder im Vakuum ab, so bleibt eine bei dieser Temperatur ölige Substanz zurück, die als Thioschwefelsäure identifiziert werden konnte.⁵⁰ Es gelang so erstmalig, Thioschwefelsäure solvutfrei herzustellen. Damit konnte klar bewiesen werden, dass die Thioschwefelsäure nicht nur in Form ihres Ätherates beständig ist, sondern dass das Grundglied der Sulfanmonosulfonsäuren auch in Substanz, frei von irgendwelchen stabilisierenden Verbindungen, dargestellt werden kann. Der bei der Reaktion in geringen Mengen abgeschiedene Schwefel ist durch die – wenn auch bei -78°C geringe – Oxydationswirkung der ClSO_3H bedingt. In Gegenwart von Spuren Wasser bilden sich neben $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auch Polythionsäuren $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ bis $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$ unter Abscheidung von Schwefel.

Noch eine andere Überlegung als die der Synthese über ein reaktionsfähiges Zwischenprodukt führte zur Darstellung der Thioschwefelsäure aus Chlorsulfonsäure; es war dies die vergleichende Betrachtung der Hydrolyse und Thiolyse der Chlorsulfonsäure. Nach den Arbeiten von M. SCHMIDT²² kann man nämlich Schwefeltrioxyd sowohl als das Anhydrid der Schwefelsäure als auch als das "Anhydrosulfid" der Thioschwefelsäure auffassen. Ebenso ist dann die Chlorsulfonsäure einerseits das Säurechlorid der Schwefelsäure, andererseits auch das der Thioschwefelsäure, je nach dem, ob man Wasser oder Schwefelwasserstoff darauf einwirken lässt. Man konnte nun vermuten, dass sich Chlorsulfonsäure bei der Thio-

lyse ähnlich wie bei der Hydrolyse verhält; danach sollten sich dabei Thioschwefelsäure und Chlorwasserstoff bzw. Trithionsäure und Chlorwasserstoff bilden nach



Wie bekannt, sind aber diese Säuren des Schwefels in freiem Zustand nur bei tiefer Temperatur beständig. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass H. PRINZ⁵¹ bei der Einwirkung eines kontinuierlichen H_2S -Stromes auf ClSO_3H bei Zimmertemperatur nur Zerfallsprodukte der Säuren isolieren konnte, nämlich Schwefel, Schwefelsäure, Dischwefeldichlorid und Salzsäure. Er formulierte diesen Vorgang folgendermassen:



Um zu den gesuchten Verbindungen zu kommen, musste deshalb die Reaktionstemperatur unter den Zersetzungspunkt dieser Substanzen gesenkt werden.

Vereinigt man verdünnte ätherische Lösungen von Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff im Molverhältnis 1:1 bei -78°C , so lässt sich reichlich Thioschwefelsäure nachweisen. Die quantitative Durchführung dieser Reaktion und Untersuchung der Kinetik gab folgendes Bild (Versuch 19):

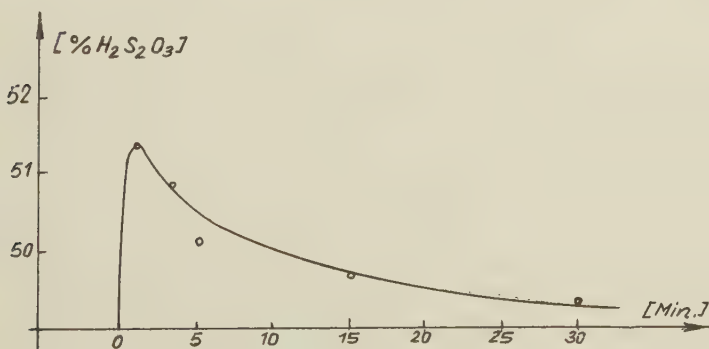


Abb. 1

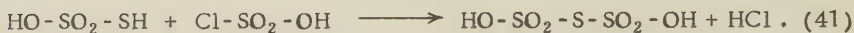
Wie ersichtlich, erfolgte die Bildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sehr rasch; das Maximum der Ausbeute war bereits nach längstens 25 Sek. erreicht. Was hatte dieses Ergebnis nun zu bedeuten? Die Ursache für den nicht quantitativen Ablauf der Reaktion konnte dreifacher Art sein:

1. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein; dann hätte noch unverbrauchte ClSO_3H vorhanden sein müssen und die Reaktionsgeschwindigkeit hätte sich nur allmählich verlangsamt, was aber beides nicht der Fall war.
2. Die gebildete Thioschwefelsäure zerfällt teilweise wieder in SO_3 und H_2S und sekundär weiter zu SO_2 und Schwefel.



Elementarer Schwefel konnte jedoch nicht festgestellt werden.

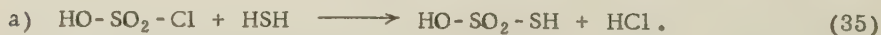
3. Obige Reaktion tritt noch mit einer anderen in Konkurrenz:



In der Tat konnten die fehlenden Procente Chlorsulfonsäure in Form von Trithion-säure vorgefunden werden.

In einer grossen Anzahl von Versuchen wurde die Thiolyse der Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit von der absoluten Konzentration der Reaktionspartner, dem Molverhältnis, der Zeit und Temperatur sowie dem verwendeten Lösungsmittel untersucht, und die Ausgangs- und Reaktionsprodukte genau analysiert. Die wichtigsten Resultate sind im Versuchsteil in einer Tabelle zusammengefasst (Versuche 9 - 35). Ausführlichere Angaben finden sich in der Diplomarbeit^{52, 53}. An dieser Stelle soll nur über die Ergebnisse dieser Versuchsreihen berichtet werden.

1. Bei der Thiolyse von ClSO_3H mit H_2S in verdünnter ätherischer Lösung laufen bei -78°C zwei rasche Reaktionen nebeneinander ab:



Begünstigt wird diese Umsetzung durch

Erhöhung der absoluten Konzentration von ClSO_3H und H_2S
 (Versuche 22, 25, 32) und
 Erhöhung des Molverhältnisses von Chlorsulfonsäure
 zu Schwefelwasserstoff zugunsten von H_2S (bis 100% Überschuss)
 (Versuche 29, 30, 31, 32)



Bei dieser zweiten Stufe wirken fördernd:

Erniedrigung der Konzentration von ClSO_3H und H_2S

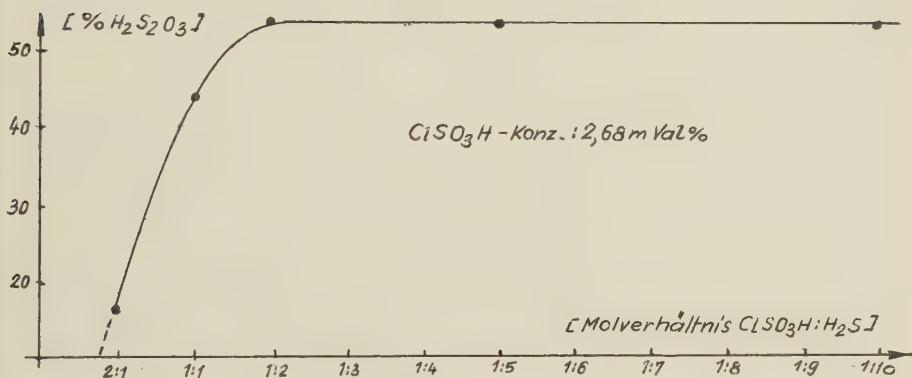
(Versuche 22, 32) sowie

Erniedrigung des Molverhältnisses von ClSO_3H zu H_2S

zu Ungunsten von Schwefelwasserstoff (Versuche 29, 30, 31, 32, 33).

Bei gleicher Konzentration der Chlorsulfonsäure kann man nur bis zu einem Molverhältnis von 1:2 eine Erhöhung der Ausbeute an Thioschwefelsäure nach Gleichung (35) beobachten. (Versuche 31, 32, 33). Weitere Steigerung des Molverhältnisses bis 1:10 (Versuche 29, 30), ja sogar bei Verwendung von flüssigem H_2S im Überschuss bis 1:1326 Mol (Versuch 21), bleibt praktisch ohne Einfluss auf die Bildung der gesuchten $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Abb. 2



Die Umsetzung verläuft also bis zu einem Molverhältnis $\text{ClSO}_3\text{H}:\text{H}_2\text{S}$ von etwa 1:2 bimolekular, darüber hinaus — genau so wie etwa die Hydrolyse eines Esters mit überschüssigem Wasser — pseudomonomolekular. Aus der Menge der gebildeten Thioschwefel- bzw. Trithionsäure kann man Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit nach Gleichung (35) und (41) ziehen. Sie beträgt z.B. beim

Molverhältnis

Geschwindigkeits-
verhältnis



1 : 1

2 : 1

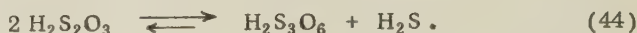
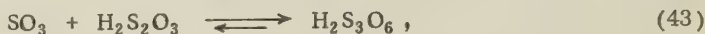
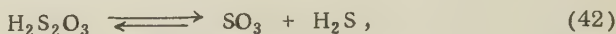
2 : 1

3 : 1

Dies ist der Hauptverlauf der Thiolyse. Daneben laufen

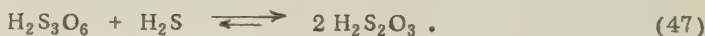
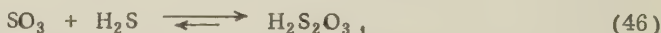
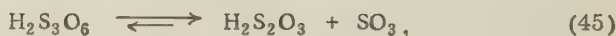
2. vier temperatur- und zeitabhängige langsame Reaktionen ab, die sich zum Teil überlagern, Gleichgewichte ausbilden und noch dazu konzentrationsabhängig sind.

a) Das durch thermische Spaltung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ intermediär gebildete SO_3 reagiert mit noch unzersetzter Thioschwefelsäure zu Trithionsäure:



So sinkt die Ausbeute an Thioschwefelsäure zugunsten von Trithionsäure beim längeren Lagern selbst bei -78°C (Versuche 19, 22, 24, 26, 32), wenn die absolute Schwefelwasserstoffkonzentration nicht zu hoch ist (vgl. dazu Versuch 29), da sonst die Reaktion c) abläuft. Auch Temperaturerhöhung senkt die Ausbeute an $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei Ansätzen, bei denen die absolute Konzentration dieser Verbindung niedrig liegt (Versuche 29, 32).

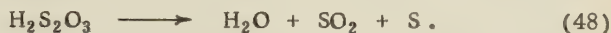
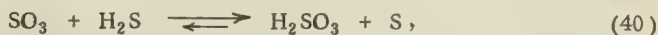
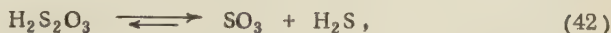
b) Dagegen nimmt die Ausbeute an $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu, wenn die absolute Konzentration dieser Säure hoch ist (Versuche 27, 28, 33). Dafür ist aber die folgende Reaktion verantwortlich, die wahrscheinlich in Stufen abläuft:



Dies ist aber die Umkehrung der Reaktion a). (Gleichung 44). Abkühlung von -35°C auf -78°C bewirkt eine Rückbildung von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$; die thermische Spaltung nach a) unter Bildung von Trithionsäure tritt in den Hintergrund (Versuche 29, 32, 34, 35); vielmehr ist die Thiolyse der Trithionsäure zu Thioschwefelsäure nach b) bzw. c) ausschlaggebend.

c) Beim Erwärmen des Reaktionsproduktes bis auf 0° , langsamer beim längeren Lagern, wird die Trithionsäure durch H_2S thiolytisch zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gespalten; besonders ist dies in Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff der Fall (Versuche 30, 32). Diese Reaktion lässt sich nach M. SCHMIDT und G. TALSKY⁵⁴ als ein einfacher Verseifungsvorgang mit einem nukleophilen Agens auffassen. Auf diese Hypothese soll aber erst in Abschnitt VIII dieser Arbeit (S. 43) näher eingegangen werden.

d) Zum Teil tritt aber auch gleichzeitig die vierte Nebenreaktion, die thermische Spaltung der Thioschwefelsäure, schon deutlich hervor; die Summe von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ beträgt weitaus nicht mehr etwa 100% und der abgeschiedene Schwefel trübt die Lösung (Versuche 29, 30, 31, 32).



Diese Reaktion ist irreversibel; kühlt man nämlich auf -78°C ab, so tritt keine Neubildung ein (Versuch 30).

Die Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff wurde auch in konzentrierter Lösung durchgeführt und dabei ebenfalls gleichzeitige Bildung von Thioschwefelsäure und Trithionsäure festgestellt (Versuch 36).

An dieser Stelle sei auch einiges über die bei diesen und den folgenden Versuchsreihen angewandten Analysenmethoden berichtet.

Das Pipettieren organischer Reaktionslösungen bei tiefer Temperatur ist nicht einfach und erfordert reichliche Übung, um konstante Werte zu erhalten und wasserfrei zu arbeiten. Die Pipette selbst muss zuerst bei der gleichen Temperatur der Reaktionslösung mit Lösungsmittel durch mehrmaliges Spülen vorgekühlt werden und wird zweckmässig mit einem Kühlmantel, der mit Methanol und Trockeneis versehen ist, umgeben. Das Ansaugen hat vorsichtig und langsam zu erfolgen, damit nicht merkbare Mengen des Lösungsmittels verdampfen. Dies geschieht mit Hilfe eines Gummisaugballs oder besser mittels einer Kolbenspritze, an die durch einen kurzen Schlauch die gewünschte Pipette jeweils angeschlossen wird. Sehr gut bewährte sich zum Abmessen der Reaktionslösungen bei tiefer Temperatur unter Feuchtigkeitsausschluss die bei den Versuchen 9-35 (Abb. 11 u. 12, S. 70) beschriebene Apparatur. Bei sämtlichen Titrationen mit weniger als 10 ml Verbrauch fanden Mikrobüretten oder 0.01n Lösungen Verwendung. Die angeführten Analysenzahlen sind Mittelwerte von mindestens zwei Bestimmungen.

Chlorsulfonsäure⁵², die in organischen Lösungsmitteln gelöst war, wurde in 0.1n NaOH aufgenommen und der Überschuss der Lauge mit 0.1n HCl zurücktitriert. Enthielt die Lösung noch, durch teilweise Hydrolyse bedingt, HCl bzw. H_2SO_4 , so wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und das Chlorid, das nun nur aus der ClSO_3H stammte, mit 0.1n AgNO_3 titriert.

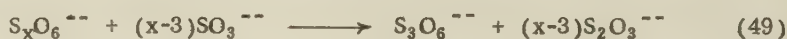
Schwefelwasserstoff⁵² wurde in bicarbonatalkalische 0.1n Jodlösung pipettiert und nach Ansäuern mit Essigsäure der Überschuss mit 0.1n Thiosulfat gegen Stärke zurücktitriert. Handelte es sich um H₂S im Reaktionsgemisch, so wurde dieser mit frischgefälltem Cd(OH)₂, CdCO₃ oder ZnCO₃ als Metallsulfid gebunden, nach dem Abfiltrieren der Niederschlag samt Filter in salz- oder schwefelsaure Jodlösung gebracht und nach Auflösen des Sulfids sowie des Carbonats der Jodüberschuss zurücktitriert.

Thioschwefelsäure und schweflige Säure⁵² wurden gemeinsam bestimmt. Nach Aufnahme der kalten Probe in verdünnte wässrige Bicarbonat- oder Ammoniaklösung wurde mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert und sofort rasch mit 0.1n Jod der Verbrauch ermittelt.

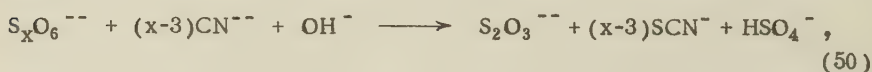
Thioschwefelsäure⁵² allein erfasste man, wenn man den Jodverbrauch in Gegenwart von etwas Formaldehyd, der das Sulfit band, bestimmte.

Schweflige Säure errechnete sich aus der Differenz des Jodverbrauchs ohne und mit Formaldehyd.

Polythionsäuren, H₂S_xO₆, wurden durch Sulfitabbau^{52, 54, 55} (Versuch 37) und Cyanidabbau^{52, 54, 56} (Versuch 38) bestimmt. Je nach Kettenlänge entstand nämlich beim Abbau neben HSCN eine entsprechende Menge Thiosulfat,



und



die sich direkt mit Jod titrieren liess. Die Kettenlänge der Polythionsäure erhielt man aus dem Verhältnis des Jodverbrauchs von Cyanid- zu Sulfitabbau, also

bei	1:0	betrug	x 3 ,
"	1:1	"	x 4 ,
"	1:2	"	x 5 usw.

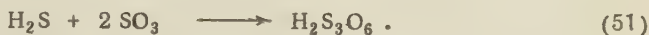
Ebenso war es möglich, in zwei Parallelproben den Cyanidabbau nach Gleichung (50) durchzuführen und in einem Fall das Thiosulfat mit Jod, im anderen Fall das Rhodanid kolorimetrisch zu ermitteln (Versuch 39).

Beim Verhältnis 1 : 0 betrug x 3 ,

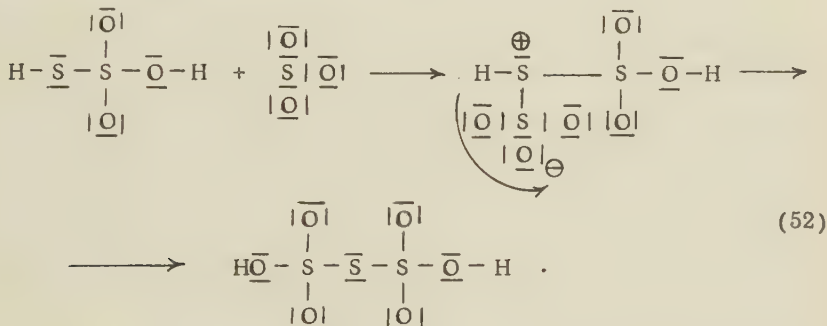
" " 1 : 1 " x 4 ,

" " 1 : 2 " x 5 usw.

Neben der Darstellung von wasserfreier Thioschwefelsäure gelang es M. SCHMIDT ⁵⁷ zum ersten Mal, die wasserfreie Trithionsäure in Form ihres Diätherates durch Einwirkung von überschüssigem Schwefeltrioxyd auf Schwefelwasserstoff zu synthetisieren.



Während 1 Mol SO_3 und 1 Mol H_2S nach Gleichung (4) praktisch in 100proz. Ausbeute Thioschwefelsäure bildeten, erfolgte die Umsetzung mit einem weiteren Mol Schwefelsäureanhydrid nur schlecht.

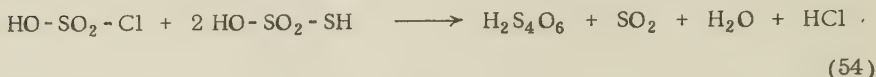
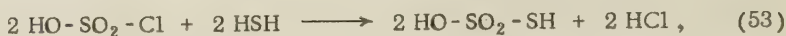


Um einen 50proz. Umsatz zu erzielen, war mindestens 10molarer Überschuss an SO_3 erforderlich ⁵⁷.

Einfacher ist es, Trithionsäure nach Gleichung (36) aus 1 Mol H_2S und 2 Mol ClSO_3H darzustellen. Das isolierte Diätherat der Verbindung enthielt nur 9.3% und weniger Thioschwefelsäure und schmolz zwischen -98 und -94°C , was mit den Angaben von M. SCHMIDT ⁵⁷ gut übereinstimmt (Versuch 40). Dabei ergaben sich schlechtere Ausbeuten an $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, wenn man H_2S zu ClSO_3H zutropfte (Versuche 41a, 41b, 42a) als umgekehrt oder wenn man bei -50°C arbeitete. In Gegenwart von wenig Wasser wurde die Thioschwefelsäurebildung begünstigt. Die Thiolyse trat nämlich mit der schneller ablaufenden Hydrolyse in Konkurrenz; ein Teil der ClSO_3H wurde dadurch in HCl und H_2SO_4 übergeführt und der weiteren Reaktion mit gebildeter $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entzogen (Versuche 42a, 42b).

In Methylenchlorid fand ebenfalls Umsetzung statt; es bildete sich aber mehr Thioschwefelsäure als unter gleichen Bedingungen in Äther (Versuch 43). Diese Umsetzung konnte auch als weiterer Beweis für die Existenz der solvatfreien $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ dienen.

In konzentrierter ätherischer Lösung wirkte die überschüssige ClSO_3H oxydierend; es wurde nämlich neben Thioschwefelsäure Tetrathionsäure vorgefunden (Versuch 44). Man kann den Vorgang so formulieren:



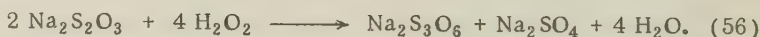
Die Oxydation hätte theoretisch auch nach



erfolgen können; da aber Dithionsäure nicht nachweisbar war (Versuch 44b), konnte dieser Weg ausgeschlossen werden.

Bei noch grösserem Überschuss an Chlorsulfonsäure, also z.B. 1:3 Mol, bildete sich primär Thioschwefel- und Tetrathionsäure; letztere wurde jedoch von dem vorhandenen SO_2 zu $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zum Teil abgebaut (Versuch 45). In Methylenchlorid waren die Verhältnisse verwickelter und uneinheitlich; neben Thioschwefelsäure und Polythionsäuren schied sich Schwefel und unverbrauchtes ClSO_3H -Ätherat ab; ausserdem enthielt die Lösung noch freien Schwefelwasserstoff.

M. SCHMIDT⁵⁷ stellte das wasserfreie Ätherat der Trithionsäure auch durch Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ bei -30°C her. Die nach dieser Methode erhaltene ätherische Lösung war frei von Thioschwefelsäure und einige Tage bei dieser Temperatur haltbar. Dagegen erfolgte beim Erwärmen auf 0° und darüber Zersetzung unter Bildung von H_2S , SO_2 und S. (Versuch 46). Das bei den Versuchen erforderliche wasserfreie Natriumtrithionat wurde nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von R. WILLSTÄTTER⁵⁸ aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und H_2O_2 (30proz.) hergestellt (Versuch 47).



In Chloroform fand keine Umsetzung statt. Dagegen eignete sich Methylenchlorid gut als ätherfreies Lösungsmittel zur Darstellung der solvatfreien Trithionsäure (Versuch 48); nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum bei -30°C blieb die freie Trithionsäure als eine auch bei -78°C ölige Substanz zurück, die

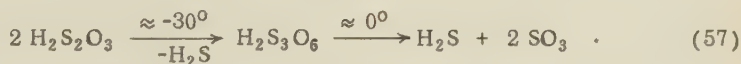
in flüssiger Luft glasig erstarrte. Höhere Konzentrationen an Trithionsäure konnte man in acetonischer Lösung erhalten (Versuch 49). Allerdings erreichte man nur dann Chloridfreiheit, wenn man einen reichlichen Überschuss an $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ verwendete (Versuch 50).

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Konzentration von $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ in verschiedenen Lösungsmitteln unter sonst gleichen Bedingungen:

Lösungsmittel	Säure	Konzentration (mMol/100 ml)
Äther	konz. HCl	0.36 mMol = 69.84 mg
Äther	äther. HCl	0.16 " = 31.04 "
CH_2Cl_2	konz. HCl	1.90 " = 368.6 "
CH_2Cl_2	HCl in CH_2Cl_2	0.17 " = 32.98 "
Aceton	konz. HCl	2.87 " = 556.8 "
Aceton	HCl in Aceton	2.47 " = 479.2 "

Anstelle von Chlorwasserstoff wurden auch andere Säuren wie H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 versucht, jedoch nicht mit befriedigendem Erfolg eingesetzt.

Aus den obigen Ergebnissen ergeben sich neue Erkenntnisse über die Zersetzung von Thioschwefelsäure. Auf Grund obiger Versuchsreihen kann man mit Sicherheit sagen, dass der Zerfall über die Trithionsäure verläuft. Als Endprodukt treten in wasserfreiem Medium H_2S und SO_3 auf.



Dieser thermische Zerfall steht im Einklang mit dem Zerfall der Schwefelsäure beim Erhitzen.



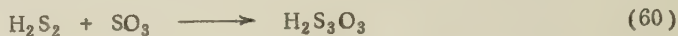
Für die grössere thermische Beständigkeit der Schwefelsäure ist wohl der geringere Dampfdruck des H_2O gegenüber dem des Schwefelwasserstoffs verantwortlich. Während Wasser bei $+20^\circ\text{C}$ einen Partialdruck von 17.5 Torr hat, zeigt H_2S einen solchen von 17.7 atü.

b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit höheren Sulfanen

Es ist bekannt, dass man bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Chlorsulfonsäure Caro'sche Säure erhält:⁵⁹



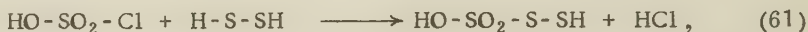
M. SCHMIDT⁶⁰ hatte die entsprechende Thioverbindung, die Disulfanmonosulfonsäure, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$, durch Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Disulfan bei -78°C nach



zum erstenmal darstellen können und erschloss damit eine neue Reihe von Sauerstoffsäuren des Schwefels, die Sulfanmonosulfonsäuren von der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_3$.

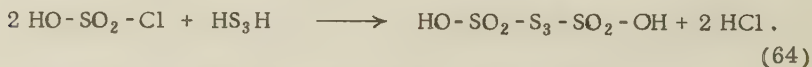
Nachdem die Thiohydrolyse der Chlorsulfonsäure aufgeklärt war, wurde nun auch versucht, ClSO_3H mit höheren Sulfanen zu thiolysieren. Es zeigte sich, dass hierbei der analoge Reaktionsablauf eintrat.

So entstand bei der Umsetzung von Disulfan mit Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1:1 in Äther bei -78°C vor allem Disulfanmonosulfonsäure, daneben auch etwas Disulfandisulfonsäure, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (Versuch 51) (Tetrathionsäure):



Beim Molverhältnis 1:2, d.h. bei einem Überschuss an ClSO_3H , bildete sich vornehmlich $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (Versuch 52) neben sehr wenig $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$.

Bei der Reaktion von Trisulfan mit Chlorsulfonsäure entstanden in gleicher Weise Trisulfan-monosulfonsäure und Trisulfandisulfonsäure (Versuche 53, 54):



Mit zunehmender Kettenlänge der Sulfane nimmt ihre Löslichkeit in Äther bei -78°C ab. Umsetzung erfolgte nur dann, wenn durch Zugabe von CS_2 homogenisiert wurde.

Mit diesen Reaktionen konnte ein neuer Weg zur Synthese von wasserfreien Sulfanmonosulfonsäuren und Polythionsäuren aufgezeigt werden.

Die zu den Umsetzungen benötigten Sulfane wurden nach F. FEHÉR⁶¹ durch Krackung von "Rohöl", einem Sulfangemisch, und Fraktionierung im Vakuum erhalten. Dabei war es vorteilhaft, die Krackoberfläche durch Glasscherben zu vergrößern. Es sei auch daran erinnert, dass alle Sulfane extrem empfindlich gegenüber Alkali und rauher Oberfläche sind und deshalb sämtliche Gefässe und Apparate sorgsam mit HCl ausgekocht oder ausgedämpft werden mussten.

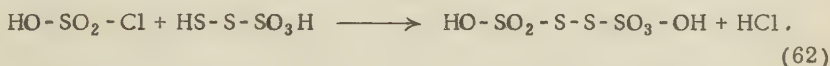
J. BLOCH und F. HÖHN^{62,63} stellten das Sulfangemisch durch Einfließenlassen eines Polysulfidgemisches in konz. HCl bei -30°C her. Eleganter ist die Synthese von H_2S_x durch Reaktion von Chlor mit überschüssigem, flüssigen Schwefelwasserstoff, wie sie F. FEHER⁶⁴ sowie M. SCHMIDT und H.J. DERSIN⁶⁵ beschreiben.

Vor kurzem berichtete F. FEHER⁶⁶ über die von ihm ebenfalls durchgeführten Versuche der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Sulfanen. Er konnte unsere Ergebnisse bestätigen, wobei er die Untersuchung der Reaktionsprodukte nicht auf titrimetrischem, sondern auf papierchromatographischem Wege durchführt und prinzipiell zu den gleichen Ergebnissen, nämlich zu Sulfanmonosulfonsäuren und Sulfandisulfonsäuren kam.

2. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfansulfonsäuren

Zur Bestätigung des zweiten Reaktionsschrittes nach Gleichung (41) wurden Chlorsulfonsäure und reine Thioschwefelsäure in Äther bei -78°C umgesetzt (Versuch 55). Auch hier konnte Bildung von Trithionsäure festgestellt werden.

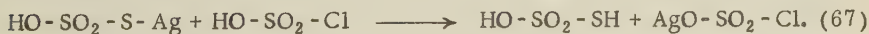
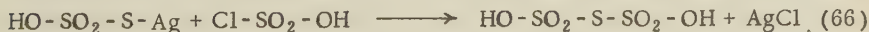
Bei der Umsetzung von ClSO_3H mit Disulfanmonosulfonsäure, die nach M. SCHMIDT⁶⁰ aus SO_3 und Disulfan synthetisiert wurde, bildete sich analog Tetrathionsäure (Versuch 56).



3. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfiden

Wasserfreies Triäthylammoniumsulfid, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{S}$, entsteht nach W. PETERS⁶⁷ als kristallines Salz beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ätherische Triäthylaminlösung bei -70°C . Es ist viel stärker ionisiert als der freie Schwefelwasserstoff und es war deshalb zu prüfen, ob die Bildung von Thioschwefelsäure begünstigt und die der Trithionsäure verhindert werden würde. Ausserdem hätte ja das freiwerdende Triäthylamin auch als Chlorwasserstoff-Akzeptor dienen können. Die Durchführung der Umsetzung zeigte jedoch, dass dieses Salz gegenüber Schwefelwasserstoff keinen Vorteil bot, ja im Gegenteil die Ausbeute an $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ viel geringer war (Versuch 57).

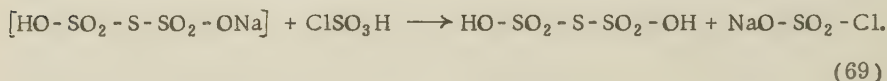
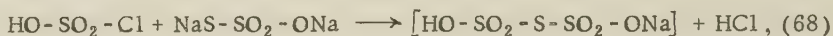
Silbersulfid, in Äther bei -78°C suspendiert, setzte sich im Laufe von einigen Stunden mit ClSO_3H zu Thioschwefelsäure und Polythionsäuren um (Versuch 58).



4. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Thiosulfaten

Chlorsulfonsäure, bei +20°C mit fein gepulvertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ versetzt, reagierte mit dem Salz exotherm unter Abscheidung von Schwefel, Entwickeln von HCl und Schwefeldioxyd. Auch das wasserfreie Kaliumthiosulfat verhielt sich analog. Selbst bei -78°C fand noch heftige Reaktion statt. Nach Aufnahme in Äther und Absaugen des überschüssigen Salzes in der Kälte (-78°C) unter Feuchtigkeitsausschluss enthielt die Lösung vor allem $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, SO_2 , HCl und wenig $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$; der Niederschlag bestand aus Chlorsulfonsäureätherat sowie etwas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 und Schwefel (Versuch 59). Verwendung von kristallwasserfreiem Kaliumthiosulfat führte zu den gleichen Ergebnissen.

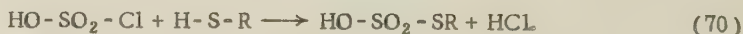
Während also in Abwesenheit eines Lösungsmittels die Reaktion nur zu Zerstellungsprodukten führte, konnte durch Zusatz von Äther die Umsetzung gemildert werden. Natriumthiosulfat und Chlorsulfonsäure führten zur Bildung von Trithionsäure, die frei von Thioschwefelsäure war und nur noch etwas Sulfit enthielt (Versuch 60).



5. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Alkyl- und Arylderivaten des Schwefelwasserstoffs

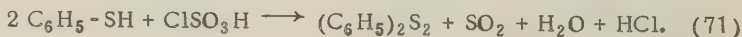
a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Mercaptan

Mercaptane, die Monoalkylderivate des Schwefelwasserstoffs, besitzen nur mehr ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom. Es konnten deshalb bei der Umsetzung mit Chlorsulfonsäure nach



nur Alkylderivate der Thioschwefelsäure, nicht aber solche der Trithionsäure entstehen.

Bei Zimmertemperatur erhielten H. BECKURTS und R. OTTO⁶⁸ aus 2 Mol Thio-phenol und 1 Mol ClSO_3H Diphenyldisulfid, Schwefeldioxyd, Wasser und Salzsäure.



Dagegen gelang es uns unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss, Chlorsulfonsäure unter schonenden Bedingungen bei -78°C in Äther mit n-Butylmercaptan (Versuch 61) und Thiophenol (Versuch 62) zu S-Butyl-thioschwefelsäure bzw. S-Phenyl-thioschwefelsäure umzusetzen. Bei Anwendung molarer Mengen Ausgangssubstanzen lagen die Ausbeuten je nach Reaktionsbedingungen allerdings nur zwischen 30 und 60%.

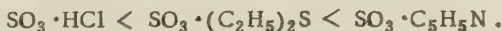
b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Dialkylsulfid

Wie bereits oben beschrieben, bildeten Schwefeltrioxyd und Diäthylsulfid Addukte mit 1 Mol bzw. 2 Mol SO_3 (s. S. 12, Absatz II 4). Die gleichen Verbindungen entstanden bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dialkylsulfide in Frigen, Äther oder flüssigem Schwefeldioxyd. In diesem Fall schien sich die Chlorsulfonsäure wie eine blosse Anlagerungsverbindung von HCl an SO_3 zu verhalten:



Die Abspaltung von Chlorwasserstoff erfolgte sehr leicht (Versuch 63).

N-Pyridinsulfonsäure²⁴ war dagegen als SO_3 -Donator ungeeignet; es trat nämlich im Bereich von 0 bis 76°C keinerlei Reaktion ein. Umgekehrt konnte man jedoch aus dem SO_3 -Addukt von Diäthylsulfid durch Zusatz von Pyridin leicht N-Pyridinsulfonsäure herstellen (Versuch 64). Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass die Beständigkeit der Addukte von SO_3 an Chlorwasserstoff über Diäthylsulfid nach Pyridin hin zunimmt,



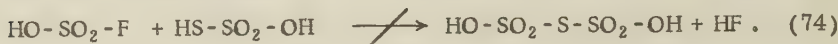
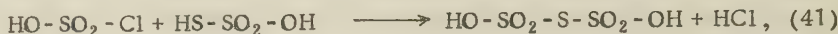
IV. Thiolyse von Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Im Gegensatz zur Chlorsulfonsäure wird Fluorsulfonsäure von Wasser nur sehr langsam hydrolysiert. Auch die Thiohydrolyse in Äther bei -78°C bei einem Molverhältnis 1:1 lief nur sehr träge ab:



Während nämlich Schwefelwasserstoff mit Chlorsulfonsäure unter diesen Bedingungen sofort Thioschwefelsäure und daneben Trithionsäure bildet, konnten nach 20 Stunden Einwirkung von H_2S auf Fluorsulfonsäure nur 71.6% $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vorgefun-

den werden. Erstaunlicherweise bildete sich dabei keine $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$. Danach war die Thioschwefelsäure zwar in der Lage, Chlorsulfonsäure zu thiolysieren, nicht mehr jedoch Fluorsulfonsäure (Versuch 65).

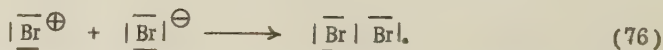
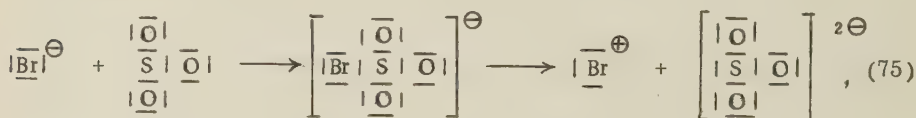


Selbst bei Fluorsulfonsäureüberschuss (1:2 Mol) war die Lösung frei von Trithionsäure (Versuch 66).

V. Thiolyse von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

1. Allgemeines

An Halogensulfonsäuren waren bisher nur die Fluor- und Chlorsulfonsäure bekannt. Es fehlte nicht an Versuchen, auch die Brom- und Jodsulfonsäure herzustellen. AIMÉ²⁹ sowie F. CLAUSNIZER⁶⁹, aber auch P. BAUMGARTEN¹⁸ konnten bei der Einwirkung von HBr oder HJ auf Schwefeltrioxyd nicht zu den gewünschten Produkten kommen, sondern erhielten nur neben SO_2 und Schwefelsäure das freie Halogen. Hier zeigte nämlich das Anhydrid der Schwefelsäure, dass es nicht nur – wie z.B. bei Chlorwasserstoff – befähigt ist, sich an ein freies Elektronenpaar anzulagern und dadurch eine Bindung einzugehen, sondern auch in der Lage ist, beide Elektronen für sich allein zu beanspruchen unter Übergang in das zweifach negativ geladene Sulfitanion. Im obigen Fall ist dieser Vorgang z.B. für HBr so zu formulieren:



Analog verläuft die Oxydation von HJ mit SO_3 zu Jod unter Bildung von SO_2 .

2. Darstellung von Bromsulfonsäure

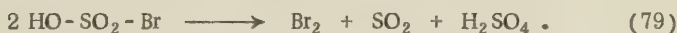
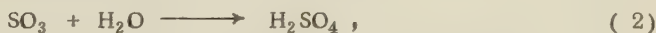
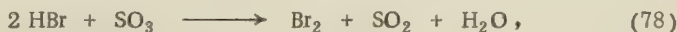
Die Problematik der Darstellung von Bromsulfonsäure war nach dem oben besagten eine ähnliche wie die der Synthese von wasserfreier Thioschwefelsäure. Die bisher durchgeführten Versuche konnten nicht zu der gesuchten Verbindung führen, da die Reaktionstemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur lag.

Erst das Arbeiten bei tiefer Temperatur führte zum Ziel.

Als Reaktionsmedium eignete sich vorzüglich wasserfreies, flüssiges Schwefeldioxyd bei -35°C , worin sich Schwefeltrioxyd in ausreichendem Masse löste und mit dem Lösungsmittel selbst nicht reagierte. Nach Sättigung mit sorgsam getrocknetem und fraktioniertem Bromwasserstoff wurde der Überschuss an HBr sowie das SO_2 im Vakuum unterhalb -35°C abgezogen. Es blieb eine von etwas Brom leicht gelblich gefärbte Substanz zurück, die bei -8 bis -6°C schmolz (korrigiert). Die quantitative Bestimmung ergab einen Gehalt von 96.6%; es wurden 47.6% Brom vorgefunden, was mit dem theoretischen Wert für BrSO_3H (49.69% Br^-) in Anbetracht der schwierig zu handhabenden Substanz gut übereinstimmt. Die Kristalle waren danach fast reine Bromsulfonsäure (Versuch 67).

Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und wird analog der Chlorsulfonsäure von Wasser sofort unter Zischen hydrolysiert; dabei entstehen Bromwasserstoff und Schwefelsäure in molarem Verhältnis, wie die Analyse zeigte (Versuch 67a).

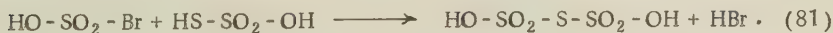
Unterhalb -30°C ist Bromsulfonsäure einige Tage beständig. Beim Erwärmen über den Schmelzpunkt erfolgt sofort Zersetzung unter Bildung von Brom, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure (Versuch 67b):



Unter gleichen Bedingungen Jodsulfonsäure herzustellen, gelang dagegen nicht; beim Einleiten von HJ in eine Lösung von SO_3 in flüssigem SO_2 wurde sofort Jod ausgeschieden und H_2S entwickelt.

3. Umsetzung von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Nach der geglückten Synthese der Bromsulfonsäure konnte diese nun auch der Thiohydrolyse unterworfen werden; es entstand in ätherischer Lösung wie bei der Chlorsulfonsäure neben Thioschwefelsäure auch Trithionsäure (Versuch 68):



In CH_2Cl_2 war die BrSO_3H nicht ohne teilweise Zersetzung löslich; deshalb wurde der grösste Teil der Thioschwefelsäure durch das freie Brom zu Tetrathionsäure

oxydiert. Trotzdem kann aber dieser Versuch als Beweis für die gebildete Bromsulfonsäure gelten (Versuch 69). Wäre die Verbindung nämlich nur ein Addukt von HBr an SO_3 gewesen, so hätte kein $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ entstehen können. Wie bereits in Abschnitt II/1 dargelegt wurde, findet nämlich in einem inerten Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 keine Umsetzung von SO_3 mit H_2S zu Thioschwefelsäure statt.

VL. Thiolyse von Rhodansulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

1. Allgemeines

Als erste Pseudohalogensulfonsäure konnte Azidosulfonsäure von W. TRAUBE⁷⁰ in Form des Kaliumsalzes aus Hydrazinsulfonsäure und Kaliumnitrit zum erstenmal dargestellt werden. Z. CSÜRÖS⁷¹ synthetisierte die freie Säure aus HN_3 und ClSO_3H in CHCl_3 unterhalb $+10^\circ\text{C}$, ohne sie jedoch in Substanz zu erhalten.

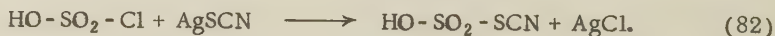
Die Existenz von Cyansulfonsäure wies G. JANDER und Mitarbeiter^{72,73} bei der Reaktion von SO_3 auf überschüssige flüssige Blausäure potentiometrisch nach. In keinem Fall gelang bis jetzt aber die Reindarstellung einer Pseudohalogensulfonsäure. Im Rahmen der Untersuchungen über die Umsetzung von Halogensulfonsäuren mit Schwefelwasserstoff schien es nun interessant, auch das Verhalten einer Pseudohalogensulfonsäure zu prüfen.

2. Darstellung von Rhodansulfonsäure

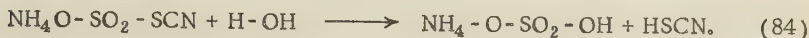
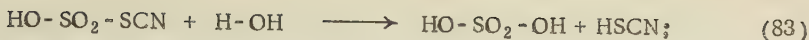
Zur Synthese dieser Verbindung wurden 2 Wege aufgefunden, die zum Erfolg führten, nämlich die Umsetzung von ClSO_3H mit AgSCN sowie die glatt verlaufende Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Rhodanwasserstoff.

a) Wasserfreie Rhodansulfonsäure aus ClSO_3H und AgSCN

In Äther suspendiertes, fein gepulvertes Silberrhodanid setzte sich in heterogener Reaktion mit 73,9proz. Ausbeute zu der bisher unbekannten Rhodansulfonsäure um:



Die Verbindung wurde durch quantitative Bestimmung von Gesamtacidität, Gesamthalogen und Rhodanidgehalt identifiziert (Versuch 70); sie ist nur bei Temperaturen unterhalb -30°C einige Zeit beständig und zersetzt sich unter Gelbfärbung rasch bei Zimmertemperatur. Durch Zusatz von ätherischem Ammoniak konnte das weisse Ammonsalz ausgefällt werden, welches ebenfalls thermisch instabil und nur bei tiefer Temperatur beständig ist (Versuch 71). Von Wasser wird es ebenso wie die freie Säure in Schwefelsäure und Rhodanwasserstoffsäure bzw. saurem Ammonsulfat und HSCN gespalten:



Der Reaktionsablauf wurde durch Analyse des jeweiligen Gehaltes der Lösung an $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$, $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$ sowie der Gesamtacidität in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt (Versuch 72). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind im untenstehenden Diagramm graphisch dargestellt.

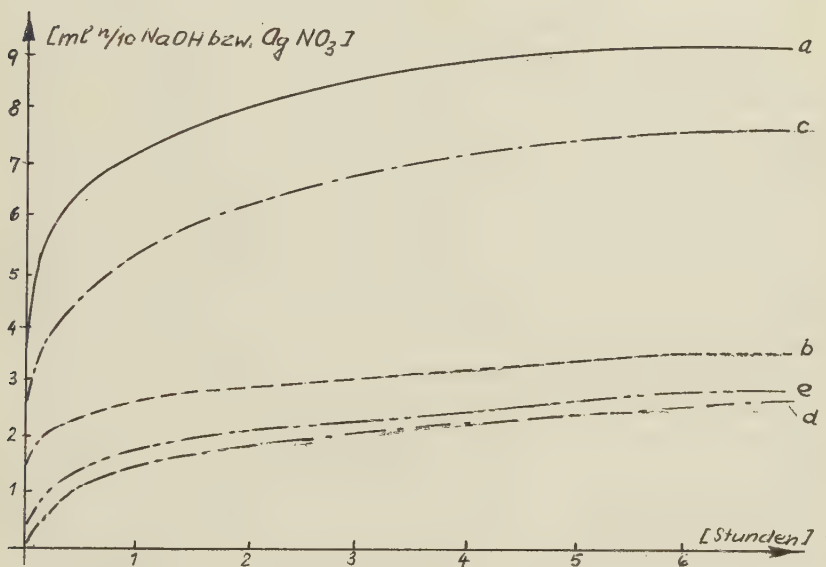


Abb. 3

Dabei bedeutet:

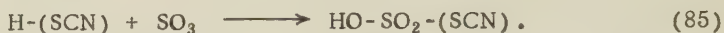
- Kurve a) Gehalt an $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$ (in Lösung), $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$, HCl , H_2SO_4 ,
- " b) Gehalt an $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$, $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$, HCl ,
- " c) Gehalt an $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$, $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$, H_2SO_4 ,
- " d) Gehalt an $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$ (in Lösung), $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$,
- " e) Gehalt an $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$.

Wie daraus zu ersehen ist, nimmt die Gesamtacidität während des Versuches zu und erreicht erst nach etwa 7 Stunden das Maximum (Kurve a). Dies kann man sich nur so erklären, dass nicht alle zugesetzte ClSO_3H in Lösung blieb, sondern ein Teil als Diätherat ausfiel. Darauf deutet auch die Tatsache, dass die Kurven d) und e) fast übereinstimmen, d.h. man fand bei Kurve d) praktisch nur die Rhodan-

sulfonsäure vor. Die Kurve e) erreichte bei 67.5% das Maximum der Ausbeute an HOSO_2SCN . Den endgültigen Beweis für diese Erklärung brachte die Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Silberrhodanid in Äther bei -50°C . Da kein Ätherat mehr ausfallen konnte, blieb auch die Gesamtacidität konstant (Versuch 73).

b) Wasserfreie Rhodansulfonsäure aus SO_3 und HSCN

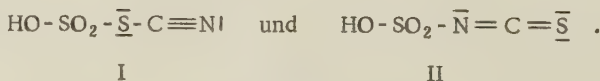
Die zweite Möglichkeit zur Darstellung der wasserfreien Rhodansulfonsäure bot sich in der Umsetzung von wasserfreier ätherischer Rhodanwasserstoffsäure mit Schwefeltrioxyd in Frigen bei -78°C (Versuch 74), die quantitativ erfolgte nach



Das Natriumsalz dieser Verbindung, das durch Zusatz von ätherischem Natriumnaphtholat aus der ätherischen Lösung der Säure ausfiel, war ebenso wie das oben beschriebene Ammonsalz bei Zimmertemperatur unbeständig und wurde von Wasser sofort zu saurem Natriumsulfat und Rhodanwasserstoff hydrolysiert.

Rhodansulfonsäure bildet ein bei -30°C festes, weisses Monoätherat (Versuch 75). Sie lässt sich in ätherischer Lösung bei -78°C mit 0.1n alkoholischer Natriumäthylatlösung gegen Methylrot direkt titrieren; dabei wird nur 1 Äquivalent Alkali verbraucht. Das isolierte Salz jedoch benötigt 2 Äquivalente nach Hydrolyse mit H_2O . Nimmt man die freie Säure direkt in Wasser auf, so sind 3 Äquivalente zur Neutralisation erforderlich. Daraus geht eindeutig die Identität der Substanz mit der gesuchten Rhodansulfonsäure hervor (Versuch 76).

Man kann nun der Pseudohalogensulfonsäure 2 Konstitutionsformeln zuschreiben, nämlich

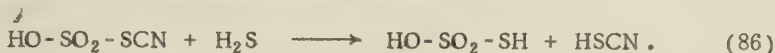


Sowohl aufgrund der Bildung aus ClSO_3H und AgSCN nach Gleichung (82) als auch der aus SO_3 und HSCN nach Gleichung (85) dürfte wohl Form I vorliegen. Bei Form II müsste ja Umlagerung stattfinden. Auch spricht die Hydrolyse der Substanz in Schwefelsäure und HSCN für Struktur I, die auch der Namensgebung der Verbindung zugrundeliegt. Die Bezeichnung "Cyanthioschwefelsäure" wäre nur dann gerechtfertigt, wenn anstelle von Rhodanwasserstoff Blausäure bei der Hydrolyse entstehen würde.

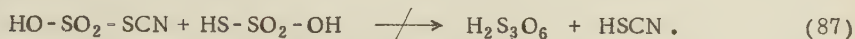
c) Umsetzung von Rhodansulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Es stand nun noch die Beantwortung der Frage offen, wie sich Rhodansulfonsäure bei der Thiolyse verhält. Die Untersuchung dieser Reaktion zeigte, dass die Pseudo-

halogensulfonsäure bei -78°C sowohl im Molverhältnis 1:1, als auch bei Unterschuss von H_2S im Molverhältnis 1:2 nur äusserst träge, viel schlechter noch als Fluorsulfonsäure sich zu Thioschwefelsäure umsetzt (Versuch 77),



Trithionsäure entstand dabei nicht. Die Rhodansulfonsäure war also genau so wie Fluorsulfonsäure nicht mehr in der Lage, Thioschwefelsäure anzugreifen.

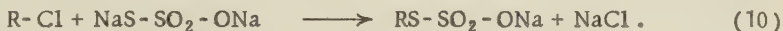


VII. Thiolyse von Halogensulfonsäureestern mit Sulfanen

1. Allgemeines

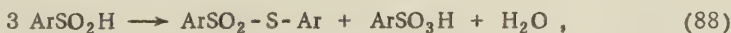
Von der Thioschwefelsäure leiten sich prinzipiell 3 Arten von Estern ab; es sind dies:

a) die S-Alkylester $\text{RS-SO}_2\text{-OH}$; sie sind in Form der Salze, der Bunesalze,³² seit langem bekannt und z.B. aus Alkylhalogeniden und Natriumthiosulfat synthetisierbar:

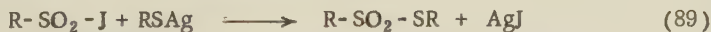


Die freien Alkylthioschwefelsäuren konnten – wie unter Abschnitt II/2 angegeben – zum erstenmal aus Mercaptanen und Schwefeltrioxyd dargestellt werden.

b) die Dialkylester, $\text{RS-SO}_2\text{-OR}$, oder Dialkylthiosulfonsäureester; sie wurden zum erstenmal von C. MÄRCKER⁷⁴ durch Oxydation von Mercaptanen mit kalter Salpetersäure dargestellt, bilden sich aber auch nach C. PAULY und R. OTTO⁷⁵ aus Sulfinsäuren,



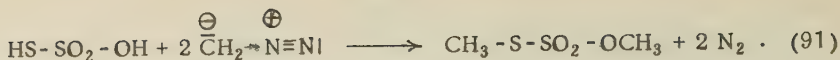
aus Sulfonsäurejodiden und Silbermercaptiden⁷⁶,



oder aus Sulfonsäurechloriden und Mercaptanen in Gegenwart von Pyridin⁷⁷,



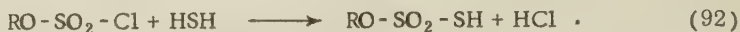
M. SCHMIDT, A. BAUER und H. RAMPF⁷⁸ erhielten speziell den Thioschwefelsäuredimethylester aus der freien Säure durch Methylierung mit Diazomethan in Äther bei -78°C :



c) die O-Alkylester, HS-SO₂-OR; sie wurden bisher ausser dem Methylester, den kürzlich M. SCHMIDT und Mitarbeiter⁷⁸ aus stöchiometrischen Mengen waserfreier Thioschwefelsäure und Diazomethan erhielten, in der Literatur nicht erwähnt. Es war deshalb interessant, sich dieser Gruppe von Estern zuzuwenden. Über die Ergebnisse der Untersuchungen sei im folgenden berichtet.

2. Umsetzung von Chlorsulfonsäurealkylester mit Sulfanen

Theoretisch bot sich in der Umsetzung von Chlorsulfonsäureestern mit Sulfanen eine Möglichkeit der Synthese von O-Alkylthioschwefelsäure nach

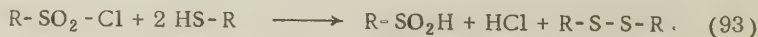


Es wurden deshalb äquimolare Mengen Ester und Schwefelwasserstoff in Äther gelöst, bei -78°C vereinigt und nach 1 Stunde aufgearbeitet (Versuch 78); dabei zeigte sich, dass sich nur maximal 2,4% umgesetzt hatten. Selbst bei 24tägigem Stehen bei Zimmertemperatur (Versuch 79) oder 2stündigem Kochen am Rückfluss (Versuch 80) konnte ausser geringen Nebenreaktionen keine Bildung der gewünschten O-Alkylester der Thioschwefelsäure festgestellt werden. Auch Tetrahydrofuran oder CH₂Cl₂ als Lösungsmittel änderte nichts an den Ergebnissen.

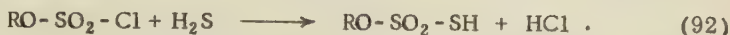
Flüssiger Schwefelwasserstoff verhielt sich bei -78°C gegenüber Chlorsulfonsäurealkylester innerhalb eines Tages inert. Dagegen fand bei +20°C und 17.7 atü Druck eine langsam verlaufende Redoxreaktion zwischen Ester und flüssigem H₂S statt; nach 18 Tagen wurde das aus 3 Phasen bestehende Reaktionsprodukt aufgearbeitet (Versuch 81).

Zuoberst befand sich eine farblose, leicht getrübbte Schicht; sie bestand vornehmlich aus konzentrierter Salzsäure, daneben etwas Sulfansulfonsäuren und Polythionsäuren. Das daruntergeschichtete gelbe Öl enthielt Alkylsulfane mit mittlerer Kettenlänge 6, gelöstem Schwefel und etwas unverbrauchten Ausgangsester. Am Boden des Gefässes setzte sich eine gelbe Substanz ab, die der Analyse nach 95.6% Schwefel enthielt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte D. EICHELSDÖRFER⁷⁹, als er Sulfurylchlorid in Benzol mit H₂S bei Zimmertemperatur umsetzte; dabei entstanden nämlich neben Wasser, Chlorwasserstoff und Schwefel wahrscheinlich Sulfane. In diesem Zusammenhang wäre noch die Umsetzung von Alkylsulfonsäuren mit Mercaptanen zu erwähnen; es bildeten sich nach R. OTTO^{80,81,82} dabei Alkylsulfinsäuren und Disulfide:



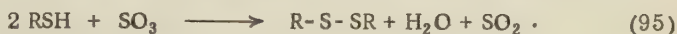
Bei der Reaktion von Chlorsulfonsäureestern mit überschüssigem Schwefelwasserstoff muss man wohl primär die Bildung von O-Alkylthioschwefelsäure annehmen



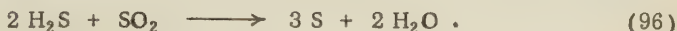
Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist die Verbindung jedoch genau so wie die Thioschwefelsäure thermisch instabil und zerfällt unter Ausschluss von H_2O ähnlich wie diese



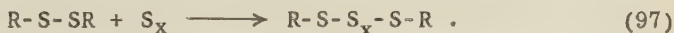
Das Mercaptan wird von SO_3 bei Zimmertemperatur zu Disulfid oxydiert unter Bildung von schwefliger Säure bzw. deren Zerfallsprodukten H_2O und SO_2 :



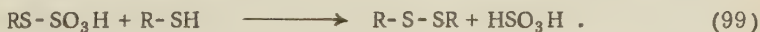
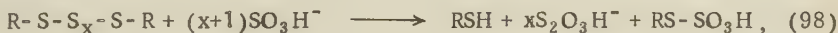
Aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd entsteht aber durch Komproportionierung Schwefel und Wasser:



Feinverteilter Schwefel bildet mit Disulfiden höhere Alkylsulfane:



Diese Reaktion steht aber im Gleichgewicht mit dem Abbau der Schwefelketten durch Sulfid^{83, 84, 93}:



Mit diesem Mechanismus erklären sich die aufgefundenen Zerfallsprodukte Schwefel, Chlorwasserstoff, Wasser und Alkylsulfane.

Es wurde auch das Verhalten von einem Gemisch höherer Sulfane, dem Rohöl, gegenüber Chlorsulfonsäureester bei Zimmertemperatur geprüft (Versuch 82); ähnlich wie bei Verwendung von Schwefelwasserstoff bildeten sich Chlorwasserstoff, Wasser, Schwefel und Sulfane.

Die Darstellung der Chlorsulfonsäureester erfolgte aus SO_2Cl_2 und dem entsprechenden Alkohol bei -10 bis -15°C .^{85, 86} Die Beständigkeit nahm mit Zunahme der Kettenlänge ab.

Nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz sollte sich die Gruppe $-\text{OCH}_3$ ähnlich der Gruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ verhalten; Versuche konnten dies vollauf bestätigen.

Dimethylaminochlorsulfonsäurechlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{-N-SO}_2\text{-Cl}$, war genau so wie Chlorsulfonsäuremethylester reaktionsträge; es gelang nicht, diese Verbindung mit Schwefelwasserstoff in Thioschwefelsäuredimethylamid, $(\text{CH}_3)_2\text{N-SO}_2\text{-SH}$, überzuführen.

Auch Benzolsulfonsäurechlorid reagierte bei -78°C in Äther ebenfalls nicht mit H_2S .

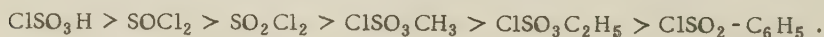
3. Umsetzung von Chlorsulfonsäurealkylester mit Sulfiden

Wasserfreies Ammoniumhydrogensulfid reagierte in Äther bei -78°C in heterogener Phase nicht (Versuch 83). Natriumhydrogensulfid, gelöst in Alkohol-Äther, ergab nur Zersetzungsprodukte (Versuch 84). Silbersulfid oder Bleisulfid wurden selbst beim Kochen der ätherischen Lösung des Esters am Rückfluss ohne Erfolg eingesetzt.

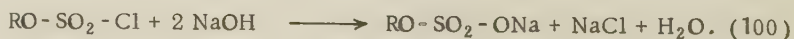
In wässrigem Medium bildete NaSH mit Chlorsulfonsäureester neben viel Schwefel Polythionsäuren (Versuch 85), in Gegenwart von überschüssigem Alkali neben Schwefel dagegen nur Thiosulfat (Versuch 86). Chlorsulfonsäureester setzten sich auch mit AgSCN nicht zu den unbekannten Rhodansulfonsäureestern, $\text{RO-SO}_2\text{-SCN}$, um.

4. Kinetik der Reaktion von Chlorsulfonsäureestern mit NaOH und NaSH

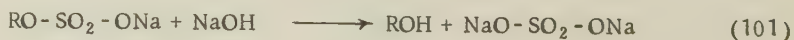
Überraschenderweise waren, wie die obigen Versuche zeigten, im Gegensatz zu der freien Säure die Alkylester der Chlorsulfonsäure gegenüber Sulfanen oder Sulfiden bei tiefen Temperaturen resistent und reagierten höchstens bei höheren Temperaturen unter Zersetzung. Ein genaueres Bild der Verhältnisse lieferte die Bestimmung der relativen Verseifungsgeschwindigkeit im Vergleich mit anderen Halogenderivaten der Schwefelsäure; es konnte dabei folgende Reihe abnehmender Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser festgestellt werden (Versuch 87):



Im wässrigen Medium wurde zuerst die Cl-S -Bindung gespalten (Versuch 88), wie aus dem Diagramm (Abb. 4, S. 37) ersichtlich. Der Vorgang lässt sich danach so formulieren:



Hierauf trat erst Spaltung der O-S -Bindung ein.



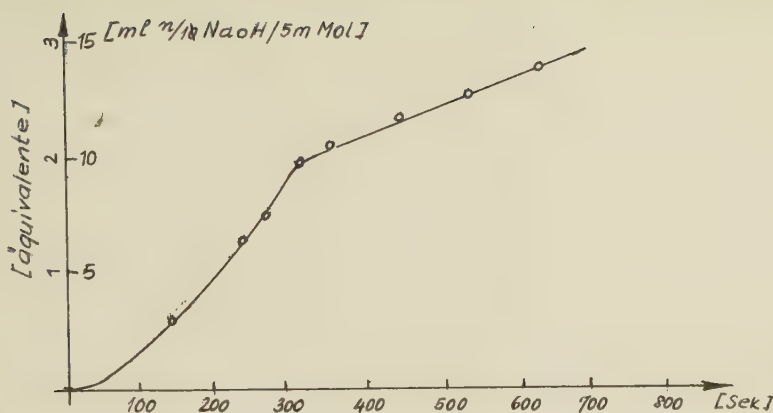


Abb. 4

In Alkohol dagegen wurden nach Gleichung (100) nur 2 Äquivalente Alkali verbraucht (Versuch 89); dies bedeutet aber, dass der Ester unter diesen Bedingungen nicht gespalten wurde.

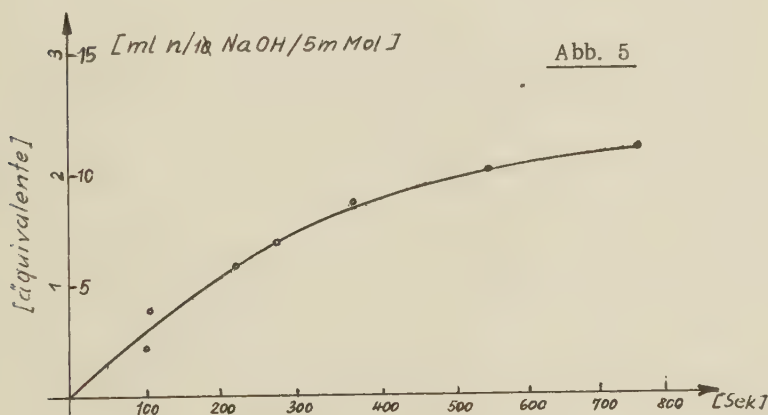
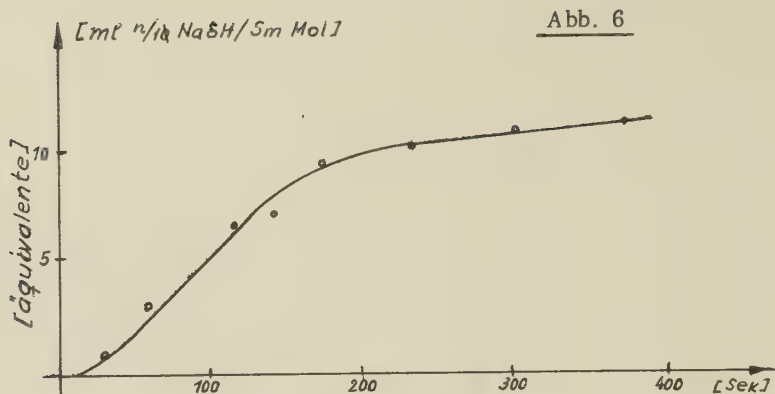
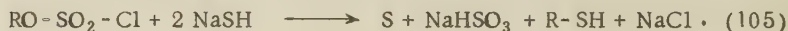
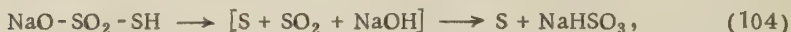
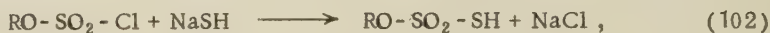


Abb. 5

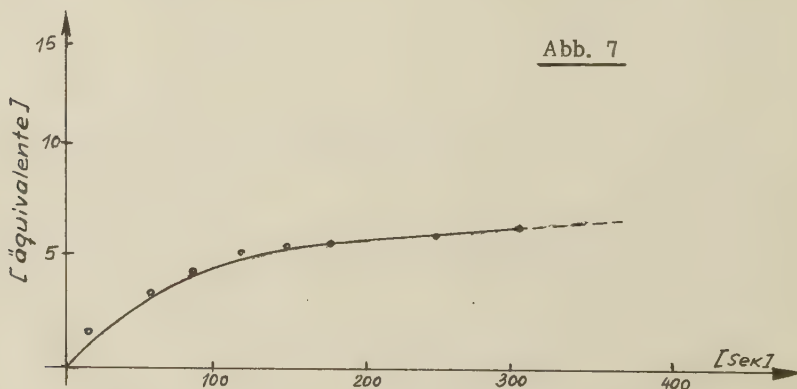
Gegenüber Natriumhydrogensulfid verhielten sich die Chlorsulfonsäureester etwas anders. In wässriger Lösung betrug der Verbrauch nur 2 Äquivalente Alkali (Versuch 90);



Man kann dies durch folgenden Reaktionsmechanismus erklären:



In alkoholischer Lösung dagegen betrug der Verbrauch an NaSH nur 1 Äquivalent (Versuch 91).



Daraus ergibt sich die Formulierung:



Das unterschiedliche Verhalten der Ester gegenüber NaOH bzw. NaSH in Wasser oder Methanol sei nochmals klar herausgestellt:

	Äquivalente	
	NaOH	NaSH
in Wasser	3	2
in Alkohol	2	1

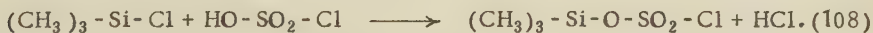
Die Monoalkylester der Schwefelsäure waren bei Zimmertemperatur stabil und wurden deshalb in Alkohol nicht mehr weiter verändert. Dagegen zerfielen die Monoalkylester der Thioschwefelsäure in SO_2 , S und Alkohol.

5. Verhalten von Fluorsulfonsäurealkylester gegenüber Schwefelwasserstoff

Da sich freie Fluorsulfonsäure bereits viel langsamer mit Schwefelwasserstoff umsetzte als Chlorsulfonsäure, und die Alkylester der Chlorsulfonsäure praktisch überhaupt nicht mehr reagierten, war nicht zu erwarten, dass sich die Fluorsulfonsäureester thiolysieren lassen. Die Versuche bestätigten die Richtigkeit der Voraussetzungen.

6. Umsetzung von Chlorsulfonsäuresilylester mit Schwefelwasserstoff

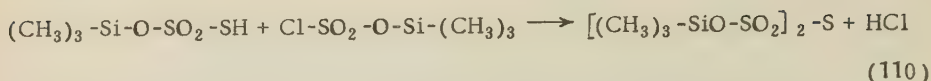
M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR⁸⁷ gelang es erst vor kurzem, Silylester der Chlorsulfonsäure zu synthetisieren; sie liessen z.B. auf Trimethylsilylchlorid Chlorsulfonsäure einwirken und erhielten Trimethylsilylsulfonsäurechlorid nach



Im Gegensatz zu den Alkylestern der Chlorsulfonsäure reagierte diese Verbindung spontan mit Wasser. Es war daher aussichtsreich, auch die Thiohydrolyse genauer zu untersuchen. Bei Umsetzung äquimolarer Mengen der Substanzen bei -78°C in Äther bildete sich in der Hauptsache Thioschwefelsäure-O-trimethylsilylester (Versuch 92):



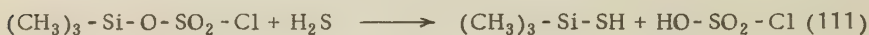
Daneben entstand auch Trithionsäure-bis-trimethylsilylester,



und durch Oxydation auch etwas Tetrathionsäure-bis-trimethylsilylester, $[(\text{CH}_3)_3\text{-SiO-SO}_2\text{-S}]_2$.

Beim Molverhältnis 1:2, also Unterschuss an Schwefelwasserstoff, dominierte der Ester der Trithionsäure, während die Bildung der beiden anderen Verbindungen in den Hintergrund trat (Versuch 93). Die Silylester der Thioschwefelsäure bzw. Tri- und Tetrathionsäure waren bisher noch unbekannt.

Theoretisch hätte auch Spaltung der Si-O-Bindung nach



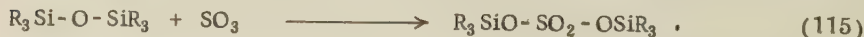
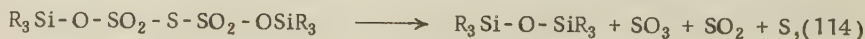
eintreten können. Da aber Trimethylsilylsulfat, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}]_2\text{SO}_2$, von H_2S bei -78°C in Äther nicht angegriffen wurde, konnte diese Möglichkeit ausgeschlossen werden (Versuch 94).

Alle 3 neuen Silylester sind hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb -50°C längere Zeit haltbar; sie zersetzen sich zu Silylschwefelsäure, Siloxan, Schwefel und Schwefeldioxyd.

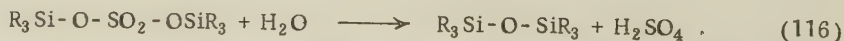
Für die thermische Zersetzung des Trimethylsilylthioschwefelsäureester ergibt sich folgender Zerfallsmechanismus:



Bis-Trimethylsilyltrithionsäureester zersetzt sich nach



Aus dem Bis-Trimethylsilylsulfat entsteht bei der Hydrolyse sofort wieder Siloxan und Schwefelsäure.

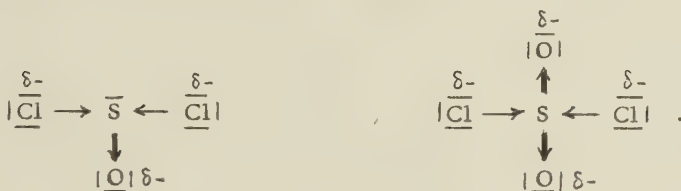


Der Trithionsäure-bis-trimethylsilylester kristallisiert aus Äther bei -78°C in Form feiner Nadeln und schmilzt bei -70 bis -69°C (Versuch 95).

7. Theoretische Deutung der Ergebnisse

Wie erklärt sich nun diese Abstufung der Hydrolysegeschwindigkeit der S-Cl-Bindung? Zweifellos wird sie durch den Einfluss der am Schwefel gebundenen Atome bzw. Atomgruppen wesentlich bestimmt; daneben spielt natürlich auch die Solvation und elektrostatische Beeinflussung, die Polarität des Lösungsmittels also eine gewisse Rolle.

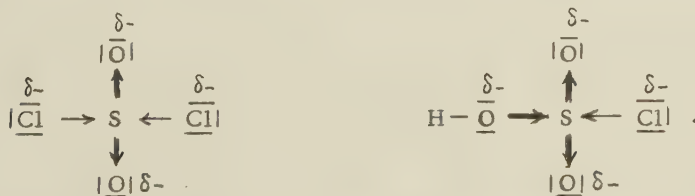
Als erstes seien Thionylchlorid und Sulfurylchlorid miteinander verglichen.



Im Sulfurylchlorid verarmt durch den jeweils stark positiven induktiven (bezeichnet durch "δ") und mesomeren (bezeichnet durch →) Effekt (+F und +E-Effekt) der beiden Sauerstoffatome und einem +F und – wenn auch nur schwächeren –E-Effekt des Chlors das zentrale Schwefelatom an Elektronen; dadurch wird dem Bestreben des Chlors, als elektronegativeres Atom als der Schwefel diesem ein Elektron zu entreissen und nach Auffüllung des Oktetts als Ion abzuspalzen, entgegengewirkt.

Beim Thionylchlorid dagegen übt nur mehr ein Sauerstoff seinen +F und +E-Effekt auf den Schwefel aus; so kann auch der schwache –E-Effekt des Chlors zur Geltung kommen. Durch das freie Elektronenpaar am Schwefel tritt zusätzlich noch ein –E-Effekt auf, der die S-Cl-Bindung schwächt und die Abspaltung des Chlors begünstigt, was einer erhöhten Reaktionsfähigkeit gleichkommt.

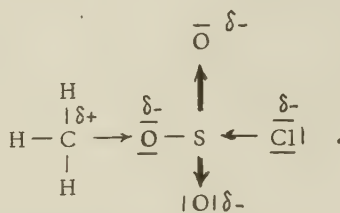
Sulfurylchlorid und Chlorsulfonsäure unterscheiden sich im Einfluss des Chlors und der OH-Gruppe auf den übrigen Teil des Moleküls.



Während das Chlor einen starken +F und geringen –E-Effekt besitzt, übt die OH-Gruppe auf den Schwefel einen starken –E-Einfluss aus. Damit wird aber die

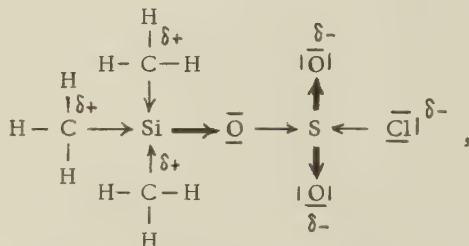
S-Cl-Bindung in der Chlorsulfonsäure labilisiert, und es resultiert eine grössere Reaktionsfreudigkeit gegenüber dem $\text{SO}_2\text{-Cl}_2$.

Der Ersatz des Protons der ClSO_3H durch eine Alkylgruppe führt zu den Estern dieser Säure,



Die Methylgruppe besitzt einen schwachen -F sowie, bedingt durch die Hyperkonjugation, auch einen -E-Effekt. Auf diese Weise tritt eine stark induzierte (δ^-)-Ladung am Sauerstoff sowie ein (δ^+)-Ladung am Schwefel und damit eine S-Cl-Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter auf.

Beim Trimethylsilylsulfonsäurechlorid,



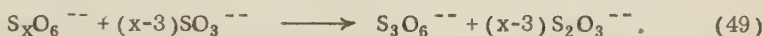
wird durch den starken -F-Effekt der R_3Si -Gruppe der negative Charakter des Sauerstoffs ähnlich wie in der ClSO_3H selbst erhöht. Die Trimethylsilylgruppe $(\text{CH}_3)_3\text{SiO-}$ wirkt also durch den -E-Effekt auf den Schwefel negativierend und erleichtert auf diese Weise die Abspaltung von Chlorid. Die entsprechende Kohlenstoffverbindung, der t-Butylester, würde sich qualitativ ähnlich verhalten, wenn er stabil wäre, was aber nicht der Fall ist. Die Ausbildung eines t-Butyl-Kations ist gegenüber der des Silyl-Kations begünstigt. Primär bildet sich Isobuten neben ClSO_3H , das dann weiter unter Polymerisation und Isomerisierung sowie Sulfurierung zu unerwünschten Nebenprodukten reagiert.

VIII. Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen und des elementaren Schwefels

1. Literatur und Allgemeines

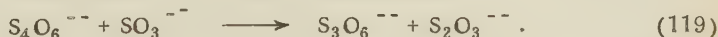
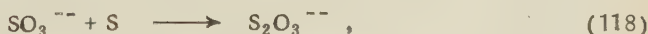
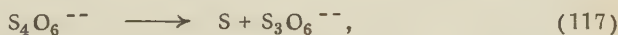
In der vorliegenden Arbeit tauchten immer wieder die Begriffe "Sulfitabbau" und "Cyanidabbau" auf. Diese Abbaumethoden dienten häufig zur Analyse bzw. Charakterisierung der Reaktionsprodukte. Es erschien daher wichtig, sich mit diesen Problemen eingehender zu beschäftigen.

Die Chemie der Polythionsäuren war bis vor kurzem trotz zahlreicher Arbeiten über den Auf- und Abbau dieser kettenförmigen Verbindungen recht verwickelt und in vielen Punkten noch ungeklärt. A. COLEFAX⁸⁸ und unabhängig davon F. RASCHIG⁸⁹ beobachteten als erste bei der Einwirkung von Sulfit auf Tetra- und Pentathionat die Bildung von Thiosulfat. F. FOERSTER und C. CENTNER⁹⁰ bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeiten dieses Abbaus. Besonders A. KURTENACKER⁹¹ und Mitarbeiter machten sich um die Aufklärung der quantitativen Verhältnisse dieser Reaktionen sehr verdient. Auf Grund zahlreicher mühseliger Analysen kamen sie zu der Gleichung

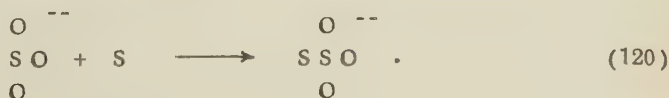


Beim Abbau der damals bekannten Polythionsäuren durch Sulfit, nämlich der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure, reagierten nur die beiden letzteren unter Bildung von jeweils 1 Mol Trithionat und (x-3) Mol Thiosulfat. Trithionat selbst wurde von SO_3^{--} nicht angegriffen.

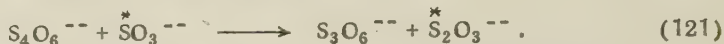
A. KURTENACKER⁹¹ vertrat die Ansicht, dass ein S-Atom des Polythionats abgespalten wird und sich an das SO_3^{--} unter Bildung von $S_2O_3^{--}$ anlagert, z.B.



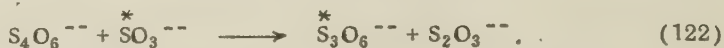
Dabei sollte die grosse Tendenz des Schwefels, in den koordinativ 4bindigen Zustand überzugehen, für den Ablauf der Reaktion verantwortlich sein:



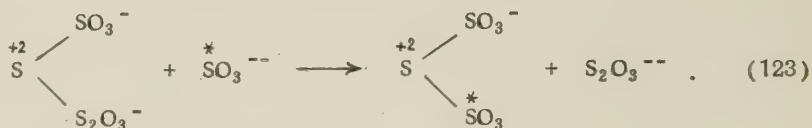
Nach J.A. CHRISTIANSEN und W. DROST-HANSEN⁹² ist diese Auffassung nicht richtig. Baute man nämlich ^{35}S in Sulfite ein, so müsste sich nach A. KURTEN-ACKER die gesamte Radioaktivität im Thiosulfat vorfinden:



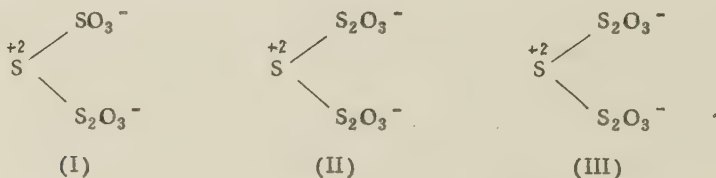
Dies ist aber nicht der Fall. Obige Autoren fanden allen Radioschwefel im Trithionat vor:



O. FOSS⁹³ deutete die Reaktion als einen Austauschvorgang von $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ gegen SO_3^{--} , also



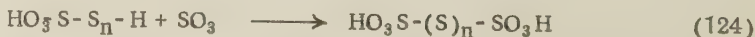
Danach war das Tetrathionat ein S^{II} -Sulfit-Thiosulfat (I), das Pentathionat ein S^{II} -Dithiosulfat (II) und das Hexathionat entsprechend ein S_2^{II} -Dithiosulfat (III):



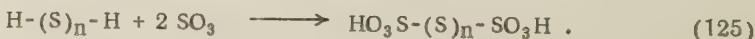
Auch A. FAVA⁹⁴ kam auf Grund des Isotopenaustausches zwischen Polythionaten und Thiosulfat zum Schluss, dass nicht Schwefel, sondern $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ -Gruppen ausgetauscht wurden.

Ausser dem mit dieser Theorie unvereinbarem Befund, dass die von A. GRINBERG⁹⁵ bestimmte Molrefraktion von $\text{S}_4\text{O}_6^{--}$ in der Molekel negativ geladenen Schwefel erwarten liess, war die Foss'sche Deutung recht befriedigend.

Nachdem aber M. SCHMIDT⁵⁷ eine klare und übersichtlich verlaufende Synthese der Polythionsäuren bis $\text{H}_2\text{S}_8\text{O}_6$ aus den Sulfan-monosulfonsäuren bzw. den Sulfanen und SO_3 nach



und

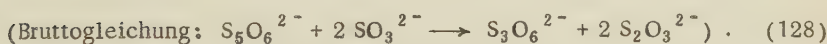
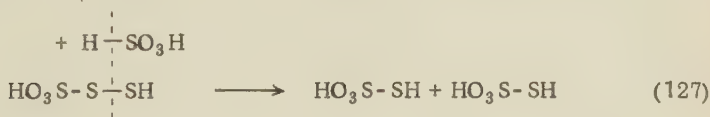
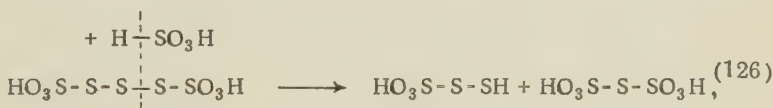


auffinden konnte und damit ein unmittelbar genetischer Zusammenhang zwischen diesen Stoffklassen nachgewiesen wurde, erschien die Auffassung der Polythionate als Verbindungen mit S^{++} und S_2^{++} ziemlich unwahrscheinlich. Die bisherige Deutung der Reaktionen verlangte nach einer grundlegenden Überprüfung. Nach diesen neuen Befunden waren die Polythionsäuren nämlich die Disulfonsäuren der kettenförmig gebauten Sulfane.

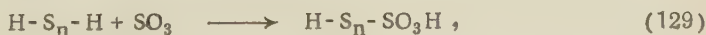
Wie sollten nun die verschiedenen Reaktionen der Polythionate erklärt werden, wenn es sich nicht um die Thiosulfate oder Sulfite des positiven Schwefels handelte?

Auf Grund der Beobachtung, dass die Sulfan-monosulfonsäuren und die Sulfan-disulfonsäuren beim Behandeln mit Alkalien, Sulfit oder Cyanid genau die gleichen Abbauprodukte lieferten, kam M. SCHMIDT⁹⁶ zu der Auffassung, dass es sich in allen Fällen um eine Art Verseifungsvorgang handelte, bei dem die Schwefelketten unter Anlagerung der Bestandteile der verseifenden Substanzen an die entstehenden freien Enden aufgespalten werden.

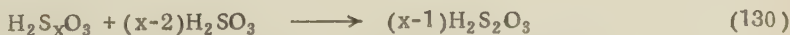
Nach dieser Hypothese liess sich z.B. der nach Gleichung (49) ablaufende Sulfitabbau der Polythionate, etwa bei der Pentathionsäure, in folgende Stufen aufgliedern:



Als Zwischenprodukt traten bei obigem Abbau der Schwefelketten formell Sulfan-monosulfonsäuren auf. M. SCHMIDT⁶⁰, der diese neue Klasse von Säuren des Schwefels aus Sulfanen und SO_3 erstmalig synthetisierte nach

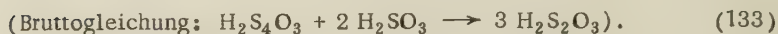
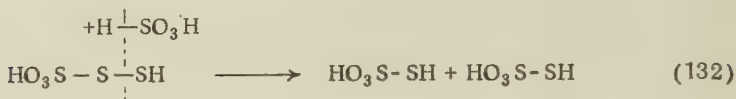
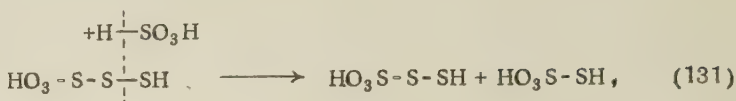


konnte zeigen, dass auch diese kettenförmigen Verbindungen von Sulfit nach der allgemeinen Gleichung



abgebaut wurden. Wendete man dabei die gleichen Gedankengänge an wie auf die Reaktionen von Polythionsäuren mit Sulfit, dann ergab sich, etwa am Beispiel der

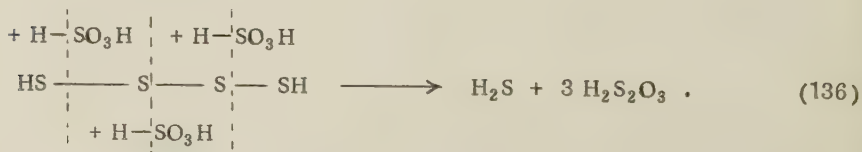
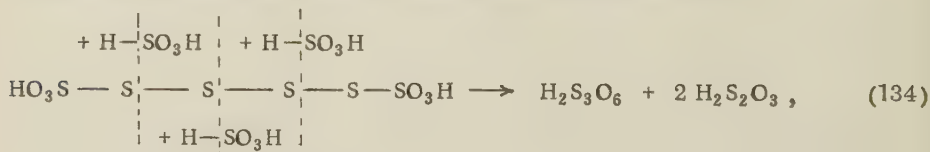
Trisulfan-monosulfonsäure, folgendes Bild:



2. Sulfitabbau von Sulfanen und deren quantitative Bestimmung

Um diese Hypothese des stufenweisen Abbaus der Schwefelketten weiter zu prüfen, sollten nun auch noch andere Verbindungen mit kettenförmig verbundenen Schwefelatomen im Molekül daraufhin untersucht werden, ob sie ähnlichen stufenweisen Verseifungsreaktionen mit nukleophilen Agenzien zugänglich sind wie die Sulfonsäuren der Sulfane. Als geeignete Substanzen boten sich für diesen Zweck die Sulfane selbst an, da O.FOSS⁹⁷ und besonders F.FEHÉR⁹⁸ und seine Schüler^{99,100} für diese Stoffklasse eindeutig eine unverzweigte Kettenstruktur nachgewiesen haben.

Vergleicht man den stufenweisen Sulfitabbau der Sulfan-disulfonsäuren und den der Sulfanmonosulfonsäuren schematisch mit einem nach dem gleichen Prinzip verlaufenden Sulfitabbau der Sulfane, dann ergibt sich folgendes Bild:

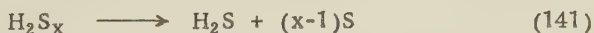


Danach muss, wie das auch tatsächlich der Fall ist, aus 1 Mol Polythionat beim Sulfitabbau neben der von der Kettenlänge abhängigen Menge Thiosulfat immer 1 Mol Trithionat entstehen. Beim Abbau von Sulfanmonosulfonsäuren kann dagegen nach diesem Schema kein Trithionat gebildet werden; in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden entsteht nach Gleichung (130) und Gleichung (135) — mengenmässig von der Kettenlänge abhängig — Thiosulfat. Wenn die obige Formulierung richtig ist, dann muss beim Behandeln von 1 Mol Sulfan mit Sulfit 1 Mol Sulfid neben vom Schwefelgehalt festgelegten Mengen Thiosulfat gebildet werden. Die vorerst qualitativ durchgeführte Prüfung zeigte, dass dies tatsächlich der Fall ist. Es lag nun nahe, die Reaktion auf ihren quantitativen Verlauf hin zu prüfen und eventuell zu einer neuen Bestimmungsmethode für Sulfane auszubauen.

Polysulfane, H_2S_x , reduzieren genau so wie das Grundglied dieser Reihe, das Monosulfan H_2S , bicarbonatalkalische Jodlösung. Legt man einen Überschuss von Jod vor und titriert das unverbrauchte Jod nach einiger Zeit mit Thiosulfat zurück, so erhält man — wie FEHÉR¹⁰¹ und Mitarbeiter zeigen konnten — nur dann brauchbare, reproduzierbare Werte, wenn das Sulfan vor der Zugabe in CS_2 gelöst wurde, da sonst der ausfallende Schwefel stört. Allerdings gelingt es auf diese Weise nicht, zwischen den einzelnen Sulfanen selbst zu unterscheiden, wenn das Sulfan in Form einer Lösung vorliegt, da der Jodverbrauch in allen Fällen gleich hoch ist:

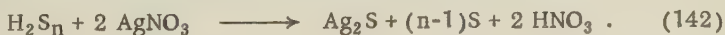


Eine Vollanalyse des Sulfans, also auch die quantitative Erfassung des Polysulfidschwefels, ist daher nötig. Dazu eignet sich z.B. das von FEHÉR und Mitarbeitern¹⁰² entwickelte gravimetrische Verfahren. Sie zersetzten eine eingewogene Menge Sulfan mit Hilfe von Quarzpulver durch Erhitzen auf $90^\circ C$ und wogen den nach der Gleichung



entstehenden Polysulfidschwefel aus. Die Methode ist recht brauchbar, hat jedoch den Nachteil, dass auch der im Sulfan ev. gelöste Schwefel mitbestimmt wird.

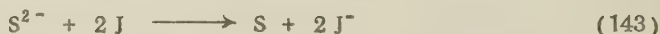
Ebenfalls von FEHÉR und Mitarbeitern¹⁰¹ stammt eine argentometrische Bestimmungsmethode. Der bei der Zersetzung des Sulfans entstehende Schwefelwasserstoff wird mit überschüssigem $AgNO_3$ gebunden und der Überschuss mit NH_4SCN zurücktitriert:



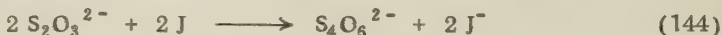
Zur Überprüfung des quantitativen Abbaus der Sulfane mit Sulfid wurden die in einem organischen Lösungsmittel wie CHCl_3 , Äther u.a. gelösten Substanzen in eine schwach alkalische überschüssige Sulfidlösung eingetragen, nach einigen Minuten der entstandene Schwefelwasserstoff durch Zugabe von CdCO_3 oder ZnCO_3 als Sulfid gefällt, abfiltriert und in bekannter Weise mit Jod bestimmt. Das im Filtrat vorhandene Thiosulfat wurde nach Zusatz von HCHO , um den Sulfidüberschuss zu binden, direkt mit Jod titriert (Versuch 96).

Bei den Versuchen stellte sich heraus, dass man bei ein- und demselben Sulfan immer das gleiche Verhältnis der verbrauchten Menge Jod für die Titration des gebildeten Sulfids zur verbrauchten Menge Jod für die Titration des Thiosulfats erhielt. Beim H_2S_2 betrug es 2:1, beim Trisulfan 2:2, beim Tetrasulfan 2:3 (Versuch 96d). Aus H_2S entstand bei Behandeln mit Sulfid kein Thiosulfat (Versuch 96d). Schwefel wurde dabei nicht abgebaut (Versuch 97).

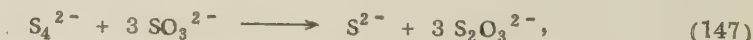
Da für die Titration von einem Mol Cadmiumsulfid nach



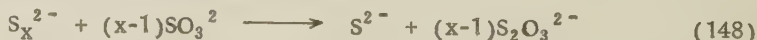
zwei Äquivalente Jod, für die Titration von einem Mol Thiosulfat nach



aber nur ein Äquivalent Jod verbraucht wird, bedeuten die experimentell gefundenen Verhältnisse des Jodverbrauchs für die Titrationen von CdS und Thiosulfat, dass beim Sulfitabbau der Sulfane pro Mol Disulfan 1 Mol Sulfid und 1 Mol Thiosulfat, pro Mol Trisulfan 1 Mol Sulfid und 2 Mol Thiosulfat und pro Mol Tetrasulfan 1 Mol Sulfid und 3 Mol Thiosulfat gebildet werden. Die Reaktionen verlaufen also nach



und lassen sich durch die allgemeine Gleichung



wiedergeben. Das ist aber genau die Bruttogleichung, wie sie nach dem oben in Analogie zum Sulfitabbau der Disulfonsäuren und Monosulfonsäuren der Sulfane abgeleiteten Schema eines stufenweisen Sulfitabbaus der Sulfane selbst nach Gleichung (136) zu erwarten ist. Es scheint also bei der Reaktion der kettenförmig gebauten Polyschwefelwasserstoffe mit Sulfid in wässriger Lösung der gleiche, in einzelnen Stufen verlaufende Abbaumechanismus vorzuliegen wie beim Sulfitabbau der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) und der Sulfan-monosulfonsäuren,

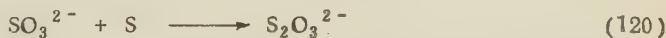
d.h. eine von nukleophilen Agenzien bewirkte Aufspaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung der Ketten.

Die neu aufgefundene Reaktion der Sulfane mit Sulfit eignet sich, da sie rasch und quantitativ nach Gleichung (148) abläuft, ausgezeichnet zur quantitativen Analyse von Sulfanen. Es lassen sich mit diesem Verfahren selbst noch sehr geringe Mengen auf einfache Weise quantitativ bestimmen unter gleichzeitiger Ermittlung des Schwefelgehaltes pro Mol, d.h. beim Vorliegen einer einheitlichen Substanz der Kettenlänge und beim Vorliegen eines Sulfangemisches der durchschnittlichen Kettenlänge der Polyschwefelwasserstoffe. Die Methode erfordert keinerlei apparativen Aufwand und ist rasch durchführbar.

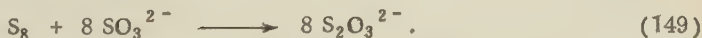
3. Sulfitabbau von Schwefel und dessen quantitative Bestimmung in anorganischen und organischen Substanzen

Nachdem sich die Übertragung der zur Deutung des Sulfitabbaus von Sulfan-disulfonsäuren und Sulfan-monosulfonsäuren aufgestellten Hypothese auf die Reaktion von Sulfanen mit Sulfit als fruchtbar erwiesen hatte, wurde versucht, diese Gedankengänge auch auf die einfachste Verbindung mit Schwefel-Schwefel-Bindung, nämlich den elementaren Schwefel selbst, anzuwenden.

Es ist schon sehr lange bekannt, dass sich elementarer Schwefel beim Kochen mit einer wässrigen Natriumsulfitlösung unter Bildung von Natriumthiosulfat auflöst. Bereits C.F. CAPAUN¹⁰³ berichtete 1840, dass diese Reaktion allgemein in den Lehrbüchern der damaligen Zeit zu finden war und auch zur präparativen Darstellung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ausgenützt wurde. In der Literatur finden sich aber keinerlei Hinweise darauf, wie diese Reaktion eigentlich abläuft. Gewöhnlich wird sie folgendermassen formuliert:

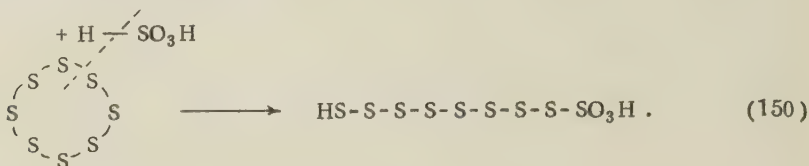


Dass diese Formulierung aber nicht den wirklichen Reaktionsverlauf, sondern nur Ausgangs- und Endprodukte der Reaktion wiedergibt, geht schon daraus hervor, dass der Schwefel unter den Bedingungen dieser Thiosulfatsynthese ja niemals atomar vorliegt, wie das bei einem tatsächlichen Reaktionsablauf nach Gleichung (120) der Fall sein müsste. In Wirklichkeit liegt Schwefel gewöhnlich als ringförmig gebaute S_8 -Molekel vor, so dass die Bruttogleichung für die Bildung von Thiosulfat aus Schwefel und Sulfit lauten muss:

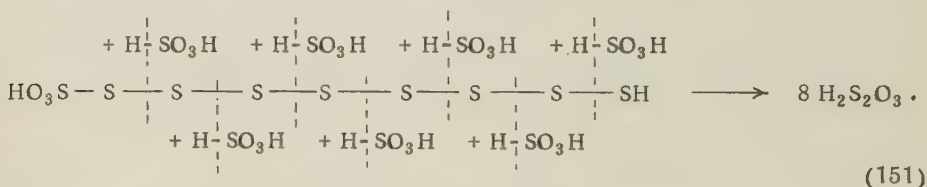


Würde die Thiosulfatbildung tatsächlich nach dieser Gleichung verlaufen, dann hätten wir hier eine Reaktion 9.Ordnung vor uns; das ist aber unmöglich. Schon

Dreierstöße sind ja bekanntlich sehr selten; die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten wirksamer Neunerstöße ist dagegen praktisch gleich Null. Daraus geht klar hervor, dass die altbekannte Bildung von Thiosulfat aus Schwefel und Natriumsulfit nicht direkt aus diesen Ausgangsmaterialien nach Gleichung (120) bzw. (149) erfolgen kann, sondern über irgend welche Zwischenstufen verlaufen muss. Wenn wir nun unsere Gedankengänge über die Spaltung von Schwefelketten mit nukleophilen Agenzien auf die Reaktion von elementarem Schwefel mit Sulfit übertragen, dann ergibt sich folgendes Bild:



Danach wird zunächst eine S-S-Bindung aufgespalten unter Anlagerung von H^+ und SO_3H^- bzw. SO_3^{2-} an die entstehenden freien Enden. Dabei entsteht eine Sulfanmonosulfonsäure (Oktasulfan-monosulfonsäure, die bis jetzt noch nicht rein dargestellt wurde.) Diese Oktasulfan-monosulfonsäure wird dann bei Gegenwart eines Sulfitüberschusses weiter stufenweise abgebaut nach der allgemeinen Gleichung (133), wie das von den Untersuchungen des Verhaltens der Sulfan-monosulfonsäuren gegenüber Sulfit her bekannt ist⁶⁰:



Nach dieser Formulierung müssen aus einem S_8 -Ring 8 Molekeln Thiosulfat entstehen, wie das auch durch Gleichung (149) zum Ausdruck gebracht wird.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dieser Reaktion, also der langsamste Vorgang, ist sicher die Aufspaltung des S_8 -Ringes zu Oktasulfan-monosulfonsäure, während der weitere stufenweise Abbau dieser Verbindung über die Heptasulfan-, Hexasulfan-, Pentasulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan- und Disulfan-monosulfonsäure zur Monosulfan-monosulfonsäure (Thioschwefelsäure) sehr rasch erfolgt.

Nach dieser Deutung der Thiosulfatbildung aus Natriumsulfit und elementarem Schwefel handelt es sich dabei also nicht, wie meist angenommen, um eine einfache Anlagerung des Schwefels an das Sulfit-Ion, die durch das Bestreben des Zentralatoms hervorgerufen ist, die Koordinationszahl 4 zu erreichen, sondern vielmehr

um eine Verseifung des S_8 -Ringes durch Natriumsulfit. Wenn das richtig ist, dann muss die Reaktion quantitativ verlaufen. Das ist in der Tat der Fall.

Wenn man elementaren Schwefel mit überschüssigem Natriumsulfit in neutralem bzw. dem durch die Hydrolyse des Na_2SO_3 bedingten schwach alkalischen Medium 1 Stunde lang kocht, dann tritt eine vollständige Umsetzung zu Thiosulfat ein, das, nachdem der Sulfitüberschuss durch Formalin gebunden ist, direkt jodometrisch bestimmt werden kann (Versuche 98 und 99). In der Kälte tritt dagegen praktisch keine Reaktion zwischen Schwefel und Sulfit ein (Versuche 98 und 99). Das ist aber nicht etwa eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, wie man zunächst vermuten könnte, sondern kommt einfach daher, dass der elementare Schwefel viel zu hydrophob ist, als dass er mit der wässrigen Sulfitlösung in Reaktion treten könnte. Auf einfache Weise zeigt es sich, dass tatsächlich nur die schlechte Benetzbarkeit des Schwefels die Ursache für die äusserst langsame Umsetzung mit Sulfit bei Raumtemperatur ist. Löst man nämlich Schwefel in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Äther und fügt dann einen Überschuss wässriger Natriumsulfitlösung und anschliessend so viel Lösungsvermittler (z.B. Methanol oder Aceton) zu, bis die organischen und die wässrige Phase homogenisiert sind, bis also nur noch eine Phase vorliegt, dann reagiert der gesamte Schwefel bereits innerhalb von 30 Sek. quantitativ mit Sulfit unter Bildung von Thiosulfat (Versuch 100). Diese Methode der Umsetzung von Schwefel mit Sulfit zu Thiosulfat, das dann jodometrisch bestimmt werden kann, eignet sich vorzüglich zur Gehaltsbestimmung von elementarem Schwefel oder von Schwefellösungen in organischen Lösungsmitteln, wie sie z.B. in der Kautschukindustrie häufig anfallen. Sie ist der Oxydation des Schwefels zu Sulfat, das dann als Bariumsulfat ausgewogen wird, überlegen. Die Reaktion des Schwefels mit Natriumsulfit im wässrigen Medium kann übrigens auch durch Zusatz von Netzmitteln, wie sie etwa in dem Reinigungsmittel Pril enthalten sind, stark beschleunigt werden (Versuche 98 und 99).

Liegt ein Sulfan-Schwefelgemisch vor, so wird zuerst in heterogener Phase das Sulfan, hierauf in homogener Phase der Schwefel mit Sulfit abgebaut (Versuch 101).

Meistens liegt der Schwefel nicht frei, sondern in gebundener Form vor. In diesen Fällen muss er vor der Umsetzung mit Sulfit in elementaren Schwefel übergeführt werden. Das ist bei wasserlöslichen Sulfiden und Polysulfiden einfach dadurch zu erreichen (wenn, was oft der Fall ist, irgendwelche Beimengungen die direkte jodometrische Bestimmung des Sulfids unmöglich machen), dass die wässrige Lösung zu einem Überschuss angesäuerter Jodlösung gegeben und der gebildete Schwefel abfiltriert wird. Sulfide und Polysulfide, die zwar nicht in Wasser, aber in Salzsäure löslich sind (z.B. Sulfide von Fe und Zn), werden durch Erhitzen mit hochprozentiger NaOH- KOH (ca. 90%) in Lösung gebracht und anschliessend in salzsaurer Jodlösung oxydiert, wonach der Schwefel wieder durch Filtration abgetrennt werden kann (Versuch 102).

Sulfide, die in Säuren schwer löslich sind, lassen sich zwar meist auch durch Alkalischmelze aufschliessen, doch bildet sich in diesen Fällen bei der Oxydation mit Jod oft in rückläufiger Reaktion wieder schwer lösliches Sulfid zurück. Aus diesem Grund musste nach einer anderen Aufschlussmöglichkeit gesucht werden. Mit Natrium- oder Kalium, das K. BÜRGER¹⁰⁴ vorschlug, lagen die Werte immer etwas zu niedrig; das mag wohl daran gelegen haben, dass ein Teil des Schwefels in Sulfat durch die entstehenden Peroxyde übergeführt wurde. Wie sich herausstellte, war die Umsetzung mit salzartigen Metallhydriden in der Hitze dafür besonders geeignet, weil dabei die Kationen bis zum Metall reduziert werden und mit den Sulfid-Ionen vor deren Oxydation zum Schwefel nicht mehr reagieren können. Dieser Aufschluss — Erhitzen mit CaH_2 bzw. einem Gemisch von LiH und CaH_2 — eignet sich ganz allgemein zur Schwefelbestimmung in anorganischen und organischen Verbindungen (Versuche 103, 104 und 105). Das Reaktionsgemisch aus Untersuchungsmaterial und Hydrid wird nach dem Erhitzen mit Alkohol und Wasser zersetzt, das gebildete Sulfid mit angesäuerter Jodlösung zu Schwefel oxydiert, dieser abfiltriert und anschliessend mit Sulfid zu Thiosulfat umgesetzt, das jodometrisch bestimmt wird.

Diese Methode vereinfacht z.B. die Schwefelbestimmung in sulfidischen Erzen wesentlich; auch in solchen Kiesen, die bisher nur schwer zu analysieren waren, lässt sich der Schwefel nach dem beschriebenen Verfahren leicht bestimmen. So wurde z.B. in einem schwer aufschliessbaren Kupferkies reproduzierbar 4.6% Schwefel gefunden, während die normalen Aufschlüsse auf nassem oder trockenem Weg immer nur 3.3% Schwefel ergeben hatten. In leicht aufschliessbaren Kiesen ist dagegen die Übereinstimmung der nach dem Bariumsulfat-Verfahren gewonnenen Werte mit den nach obiger neuer Methode erhaltenen Ergebnissen ausgezeichnet.

Genau so wie die Sulfide lassen sich auch alle anderen anorganischen Schwefelverbindungen wie Sulfite, Thiosulfate, Polythionate, Sulfate usw. nach diesem Verfahren analysieren. Alle diese Stoffe werden beim Erhitzen mit Hydriden quantitativ zu den Sulfiden reduziert, die dann mit Jod zu elementarem Schwefel oxydiert werden können. So wurden folgende Sulfate untersucht: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, PbSO_4 und MnSO_4 . Die erhaltenen Ergebnisse stimmten mit denen der Bariumsulfatmethode gut überein (Versuch 104). Auch der Schwefelgehalt von Gesteinsproben, wie etwa Asbest, oder von Lehm, der sonst nur schwer zu ermitteln ist, konnte durch den Aufschluss mit Hydriden einfach und rasch jodometrisch bestimmt werden.

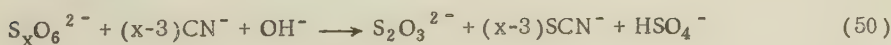
Die sonst nicht immer leicht und genau durchführbare quantitative Schwefelbestimmung in Braunkohle, Steinkohle, Graphit, Dieselölen und Schmierölen usw. bereitete nach dem neuen Verfahren keine Schwierigkeiten. Um die allgemeine Brauchbarkeit der Methode zur Schwefelbestimmung auch in organischen Verbin-

dungen nachzuprüfen, wurde eine Reihe von Substanzen analysiert, die Schwefel in verschiedenen Bindungsarten enthielten, und die Werte mit denen verglichen, die beim Aufschluss in der Bombe und anschließender Bestimmung als Bariumsulfat erhalten wurden. Wie die Ergebnisse, die in Versuch 105 festgehalten sind, zeigen, eignet sich das neue Verfahren recht gut auch zur Schwefelbestimmung in organischen Materialien. Die Vorteile der Methode, die sich bei geeigneter Abwandlung (Verwendung von Mikrobüretten und verdünnten Jodlösungen zur Titration des gebildeten Thiosulfats) auch zu einer Mikromethode ausarbeiten lässt, liegen vor allem in der raschen Durchführbarkeit ohne apparativen Aufwand.

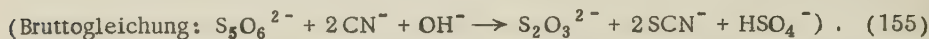
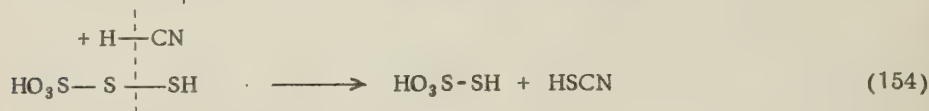
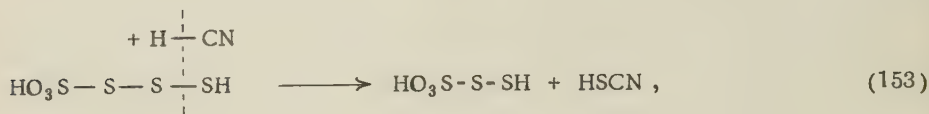
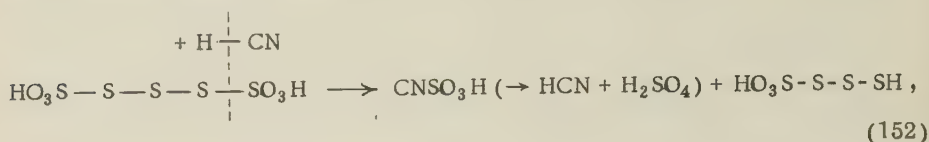
Wenn, wie die Deutung es verlangt, bei der Reaktion von Schwefel mit Sulfid intermediär Sulfan-monosulfonsäuren auftreten, dann sollten sich diese Verbindungen, wenigstens qualitativ, auch nachweisen lassen, was durch das Experiment bestätigt wurde. Wenn man Schwefel in Chloroform löst, diese Lösung stark mit Methanol oder Aceton verdünnt (damit beim nachfolgenden Zusatz wässriger Lösungen keine zwei Phasen auftreten), dann mit einigen Tropfen wässriger AgNO_3 -Lösung versetzt, so beobachtet man beim Zusatz von wässriger Natriumsulfidlösung augenblicklich eine deutliche Braunfärbung, die von der HS-Gruppe der Sulfan-monosulfonsäuren herrührt. Versetzt man eine wieder mit Methanol oder Aceton verdünnte Lösung von Schwefel in CHCl_3 mit einem Überschuss wässriger Natriumsulfidlösung und gibt eine Probe dieses Reaktionsgemisches sofort nach dem Zusammengiessen in wässrige Silbernitratlösung, dann tritt wieder die von den Sulfan-monosulfonsäuren hervorgerufene Braunfärbung auf; wartet man aber mit der Zugabe von AgNO_3 1-2 Minuten, dann ist diese Färbung nicht mehr zu beobachten. Die sehr unbeständigen Sulfan-monosulfonsäuren sind dann bereits zersetzt. Wird die gleiche Reaktion in konzentrierter Essigsäure durchgeführt, in der die Sulfan-monosulfonsäuren ja wesentlich beständiger sind als in Wasser, dann kann man die Zwischenprodukte der Reaktion an der Braunfärbung mit Silbernitrat oder der Orangefärbung mit Bleiacetat längere Zeit nachweisen.

4. Cyanidabbau von Sulfanen und deren quantitative Bestimmung

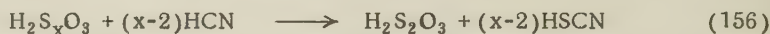
Ähnliche Beobachtungen konnten wir machen, als wir Schwefellösungen nicht mit Sulfid-, sondern mit Kaliumcyanidlösungen und AgNO_3 bzw. Bleiacetat versetzten. Auch hier zeigte eine braune bzw. orangerote Färbung das intermediäre Auftreten von HS-Bindungen an. Dieser Befund lieferte einen Hinweis dafür, dass auch die Reaktion zwischen Schwefel und Cyanid, die zur Bildung von Rhodanid führt, ähnlich stufenweise verläuft wie der Sulfidabbau des Schwefels. So hat M. SCHMIDT⁹⁶ den Cyanidabbau der Polythionate, der nach der allgemeinen Gleichung



verläuft, bereits als Verseifungsvorgang formuliert, der z.B. bei der Pentathion-
säure folgendermassen aussieht:

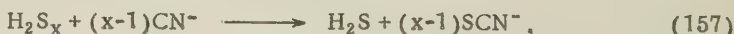


Der Cyanidabbau der Sulfan-monosulfonsäuren, der nach M. SCHMIDT ⁶⁰ nach

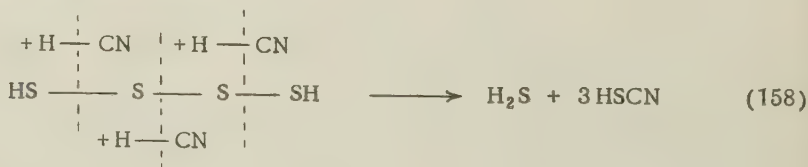


verläuft, lässt sich wieder in einzelne Stufen aufgliedern, wie das aus den Gleichungen (153) und (154) hervorgeht.

Genau so wie die Disulfonsäuren und die Monosulfonsäuren der Sulfane müssten auch die Sulfane selbst einen Cyanidabbau eingehen nach



der sich aus der Formulierung

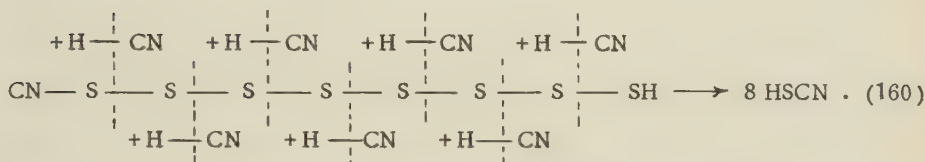
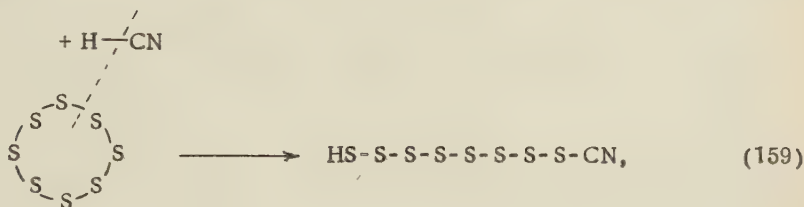


ergibt.

Diese Reaktion, bei der Sulfid und Rhodanid nebeneinander entstehen, wurde auch quantitativ untersucht. Es zeigte sich, dass Sulfane, gelöst in einem organischen Lösungsmittel wie Chloroform u.ä. in heterogener Phase mit überschüssigem wässrigen Alkalicyanid innerhalb einiger Minuten quantitativ abgebaut wird (Versuch 106). Der Schwefelwasserstoff wurde wieder mit CdCO_3 als Sulfid gefällt, das Rhodanid im Filtrat kolorimetrisch bestimmt.

5. Cyanidabbau von Schwefel und dessen quantitative Bestimmung

Unter den Arbeiten von A. WIGGERS¹⁰⁵ findet man bereits die Darstellung von Kaliumrhodanid aus wässrigem KCN durch Behandeln mit Schwefel in der Hitze. J.K. BARTLETT¹⁰⁶ konnte zeigen, dass diese Reaktion unter geeigneten Bedingungen quantitativ abläuft. Diesen Vorgang kann man nun nach obiger Hypothese wieder als stufenweisen Abbau von S-S-Bindungen formulieren, wobei sich folgendes Bild ergibt:

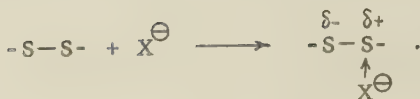


Es gelang nun unter Anwendung der bisher gewonnenen Erfahrungen, Schwefel (gelöst in organischem Lösungsmittel) mit wässrigem Cyanid auch in der Kälte abzubauen; allerdings war auch wieder Homogenisierung mit Methanol u.ä. nötig (Versuch 107).

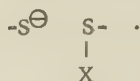
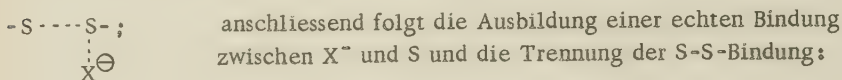
Natürlich war es auch möglich, Sulfane und Schwefel nebeneinander zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde zuerst der Cyanidabbau von H_2S_x in heterogener Phase, hierauf der Abbau des Schwefels in homogener Phase durchgeführt (Versuch 108).

6. Allgemeine Anwendung der Hypothese

Die Hypothese des stufenweisen Abbaus von Schwefelketten durch basische Stoffe erlaubt nun, eine einfache, einheitliche Betrachtungsweise aller Reaktionen der Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren), Sulfan-monosulfonsäuren und Sulfane sowie der Derivate dieser Stoffe und des elementaren Schwefels selbst mit Stoffen wie S^{2-} , SH^- , CN^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_3^- usw. und zeigt damit zwischen vielen Reaktionen neue Zusammenhänge auf. Die Spaltung der S-S-Bindung kann man sich so vorstellen, dass als erster Schritt durch die Annäherung des nukleophilen Agens X^- eine Polarisation der Bindung auftritt nach



Der nächste Schritt wäre dann der Ausbau einer Bindung zwischen $\text{X}^{\ominus}$ und S unter gleichzeitiger Schwächung der S-S-Bindung:

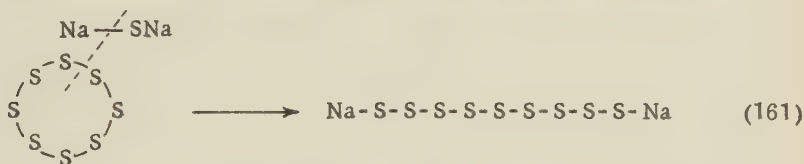


An welcher Stelle einer Bindung $\text{-S}_3\text{-S-S-R}$, d.h. zwischen welchen Schwefel-
atomen, die Spaltung eintritt, hängt sowohl von R als auch vom basischen Agens
ab, das die Kette angreift, wobei wohl der polarisierende Einfluss von R und räum-
liche Faktoren gleichermassen eine Rolle spielen. Beim jetzigen Stand unserer
Kenntnisse lassen sich folgende Regeln aufstellen: Ist R ein H-Atom, ein Halogen-
atom oder eine Pseudohalogengruppe, dann kann die Spaltung mit S^{2-} , SH^- , CN^- ,
 OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, HSO_3^- usw. zwischen den Schwefelatomen 1 und 2 erfolgen. Ist R
eine HO_3S -Gruppe, dann tritt die Spaltung mit SH^- , CN^- und OH^- zwischen den
Schwefelatomen 1 und 2, mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und HSO_3^- aber zwischen den Atomen 2
und 3 ein.

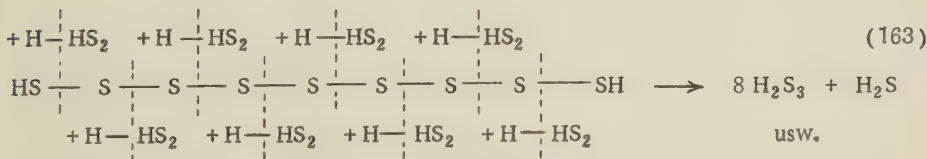
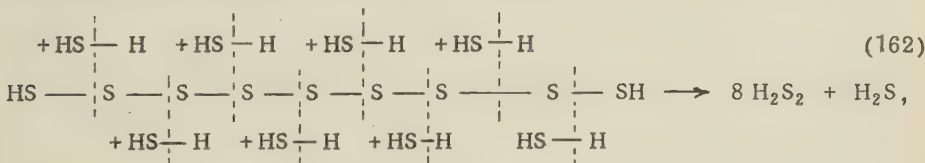
P.D. BARTLETT und R.E. DAVIS¹⁰⁷ haben kürzlich auch die Kinetik des Cyanid-
abbaus von Schwefel studiert; auch sie kamen zu dem Schluss, dass es eine Reak-
tion zweiter Ordnung ist und von der Geschwindigkeit der Aufspaltung des S_8 -Ring-
es bestimmt wird.

Diese Vorstellung über die Reaktionen kettenförmiger Schwefelverbindungen
mit basischen Stoffen macht manche schon lange bekannte Tatsache, die bis jetzt
nur schwer erklärbar war, leicht verständlich. Als Beispiel dafür sollen die Verhält-
nisse in Polysulfidlösungen dienen. Wir wissen schon sehr lange, dass sich elemen-
tarer Schwefel unter Bildung von Alkalipolysulfiden gut in Alkalisulfidlösungen
auflöst. Dabei könnte man zunächst erwarten, dass sich der Schwefel einfach an
das Sulfid-Ion anlagert unter Bildung von Polysulfid-Ionen, die etwa dem Sulfit-
oder Sulfat-Ion analog gebaut sind. Es ist aber, vor allem durch die Arbeiten
von FEHÉR und seiner Schule, bekannt, dass dies nicht der Fall ist. Die Polysulfide
sind alle aus unverzweigten Schwefelketten aufgebaut, wofür es bis jetzt keine
zwingende Erklärung gibt. Weiter war bis jetzt auch nicht verständlich, warum
solche Polysulfidlösungen überhaupt beständig sind. Es ist einerseits bekannt, dass

die Polyschwefelwasserstoffe so extrem alkaliempfindlich sind, dass sie bereits von Spuren Alkali aus dem Glas stürmisch zersetzt werden und nur durch vorsichtiges Eingiessen von Polysulfidlösungen in einen grossen Überschuss tiefgekühlter Salzsäure, niemals aber, wie andere Säuren oder der Schwefelwasserstoff, umgekehrt dargestellt werden können. Andererseits reagieren aber die Polysulfidlösungen durch Hydrolyse stark alkalisch, was ja nur daher rühren kann, dass die Lösungen trotz der alkalischen Reaktion freie Sulfane enthalten (entstanden nach $S_x^{2-} + 2 HOH \longrightarrow H_2S_x + 2 OH^-$). Dieser offensichtliche Widerspruch lässt sich mit unseren Vorstellungen leicht aufklären. Der elementare Schwefel löst sich in Sulfidlösungen, weil der S_8 -Ring durch S^{2-} oder SH^- aufgespalten wird nach



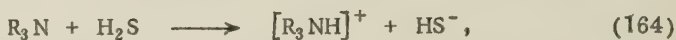
unter Bildung eines Nonasulfids, das dann von S^{2-} bzw. SH^- nach dem oben erläuterten Mechanismus weiter zu kürzeren Ketten abgebaut wird; gleichzeitig werden dabei aus den S^{2-} -Ionen längere Ketten aufgebaut über S_2^{2-} usw., die ihrerseits dann wieder in den Abbau eingreifen können. Man kann somit die Vorgänge in wässrigen Polysulfidlösungen als einen dauernden "Sulfidabbau" von Polysulfiden und gleichzeitig "Polysulfidaufbau" von Sulfiden bezeichnen, der sich schematisch etwa folgendermassen wiedergeben lässt, wobei Gleichung (161) die erste Stufe darstellt:



Da die Gleichungen (162) und (163), wie angedeutet, in Stufen verlaufen, geht also der Abbau des Nonasulfans über Okta-, Hepta-, Hexa-, Pentasulfan usw. parallel mit einem Aufbau des Monosulfans über Di-, Tri-, Tetrasulfan usw., wobei sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Wir haben in wässrigen Polysulfidlösungen, wie sie durch Auflösen von Schwefel in Alkalisulfidlösungen ge-

wonnen werden, also keine definierten Verbindungen stabil nebeneinander vorliegen, sondern haben ein kompliziertes dynamisches Gleichgewicht verschieden langer Sulfide vor uns, an dem aber naturgemäss immer nur unverzweigte Schwefelketten beteiligt sein können. Solche Lösungen sind also nur "pseudobeständig". Diese Deutung erklärt auch die Tatsache, dass es bis jetzt in keinem Fall gelungen ist, durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Schwefel und Sulfid eine Polysulfidlösung definierter Kettenlänge und daraus durch Säurezersetzung ein reines Sulfan zu gewinnen. Es entstehen bei solchen Versuchen immer nur Gemische von Polyschwefelwasserstoffen.

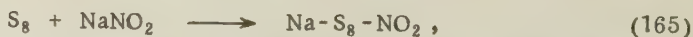
Wenn ein Partner, d.h. ein Polysulfid bei diesen Reaktionen wegen seiner Schwerlöslichkeit aus dem Gleichgewicht ausscheidet, dann wird die Reaktion naturgemäss einseitig in Richtung dieses Sulfids verlaufen. So lassen sich die Umsetzungen erklären, mit denen es H. KREBS, E.F. WEBER und H. BALTERS¹⁰⁸ gelungen ist, Wasserstoffpolysulfide flüchtiger Amine herzustellen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Schwefel und Amin in Benzol. Dabei dürfte die erste Reaktion wohl die Bildung von Sulfid- bzw. Hydrosulfid-Ionen sein nach



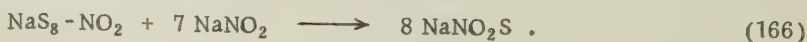
der eine Aufspaltung des S_8 -Rings zu S_9H^- und anschliessende Bildung des in Benzol schwer löslichen Aminsalzes folgt. Auch die besonders von KREBS und Mitarbeitern¹⁰⁹ untersuchte Wirkung basischer Vulkanisationsbeschleuniger fügt sich gut in unsere Vorstellungen ein.

Vor kurzem führten M. SCHMIDT und H. HEINRICH^{110,111,112} den Sulfitabbau von Schwefel auch im sauren p_H -Bereich durch; es gelang ihnen, die als Zwischenprodukte auftretenden Sulfansulfonsäuren sowohl durch kombinierte Titrationsverfahren, als auch in Form ihrer relativ unbeständigen Silbersalze zu isolieren. Damit erschlossen sie einen neuen Weg zur Deutung der Vorgänge in der Wackenroderschen Flüssigkeit.

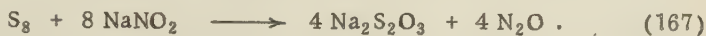
Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Hypothese des Abbaus von Schwefelketten und Schwefel prüfte auch R.R. WÄGERLE^{113,114}. Analog zur Umsetzung mit Na_2SO_3 sollte Schwefel mit $NaNO_2$ zunächst Oktasulfan-monoalpersäure liefern,



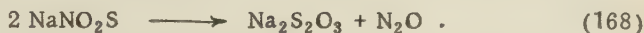
welche mit weiterem Nitrit stufenweise bis zur hypothetischen "Monothiosalpersäure" führen müsste:



Die quantitative Durchführung der Reaktion in Dimethylformamid unter Luftabschluss ergab, dass Schwefel von Nitrit zu wasserfreiem Thiosulfat unter Bildung von Distickstoffoxyd abgebaut wurde:



Dieser Befund erklärt sich durch den Zerfall der unbeständigen "Thiosalpetersäure" nach



Anhand obiger weniger Beispiele kann man ersehen, dass die neue Hypothese des Abbaus eine grosse Anzahl verschiedener Reaktionen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu betrachten erlaubt und damit die Chemie des Schwefels und seine Verbindungen ein wenig leichter verständlich macht.

C. Beschreibung der Versuche

1. Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Schwefelwasserstoff bzw. dessen Alkylderivate

1. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Schwefelwasserstoff

Über diese Versuche wurde in der Diplomarbeit ausführlich berichtet; es sei deshalb auf die Literaturzitate ^{30, 31} verwiesen.

2. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Mercaptan

Versuch 1

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit n-Butylmercaptan in Äther-Frigen bei -78°C im Molverhältnis 1 : 1.

Durchführung:

a) Bereitung der SO₃-Frigenlösung.

Oleum mit ca. 65% freiem Schwefeltrioxyd wurde in einer geschlossenen Apparatur auf 70-80°C erhitzt und das überdestillierende SO₃ bei 0°C in Frigen (CCl₂F₂, Kp. 20-23°C) eingetropft. Die dunkelbraun gefärbte Lösung (bedingt durch Verunreinigungen des Frigens) wurde redestilliert und 1 ml der farblosen Flüssigkeit in überschüssige 0.1n NaOH einpipettiert, der Überschuss mit 0.1n HCl gegen Methylrot zurücktitriert. Der Verbrauch betrug 45.95 ml 0.1n NaOH, d.s. 2.30 mMol pro 1 ml.

b) 1.037 g (= 1.21 ml entsprechend 11.50 mMol) n-Butylmercaptan (Mol.Gew. : 90.18) wurden in 30 ml Äther bei 20°C gelöst, auf -78°C abgekühlt und unter Feuchtigkeitsausschluss tropfenweise mit 5.0 ml SO₃-Frigenlösung (0°C) versetzt; es trat klare Lösung ein. Nach 5 Stunden Lagern bei -78°C wurden je 3 ml analysiert.

1. Nach Aufnahme in verdünntes Ammoniak und vorsichtigem Ansäuern mit Essigsäure wurden 0.10 ml 0.1n Jod verbraucht.
2. Die bei -30°C im Vakuum vom Äther befreite Probe wurde in 15.30 ml 0.1n NaOH aufgenommen, der Überschuss mit 0.1n HCl (4.14 ml) zurücktitriert. Es wurden danach 11.16 ml 0.1n NaOH verbraucht. Die ätherische Lösung gab nach zwei Tagen Lagern bei -78°C unveränderte Werte.

c) Auswertung.

1. Bestimmung des "reduzierten Volumens".

Die Volumenkontraktion von Äther und Frigen wurde mit für präparative Zwecke ausreichender Genauigkeit auf folgende Weise bestimmt.



Eine abgemessene Menge des Lösungsmittels wurde in einem sich oben verjüngendem Gefäß nebenstehender Form eingeschmolzen oder mit einem Schliffstopfel gut verschlossen, langsam von Zimmertemperatur bis auf -78°C abgekühlt, der Stand des Meniskus an der graduierten Einteilung jeweils abgelesen und in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Diagramm aufgetragen. Die Resultate sind aus Abb. 9 und Abb. 10 zu ersehen.

Abb. 8

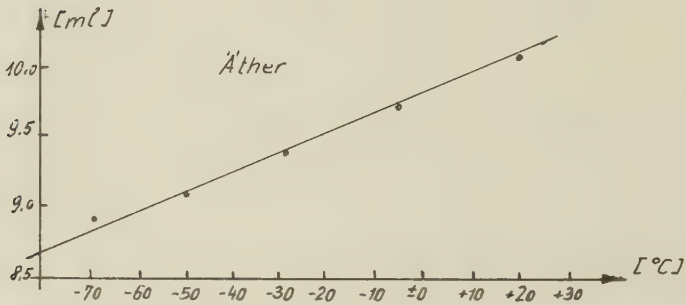


Abb. 9

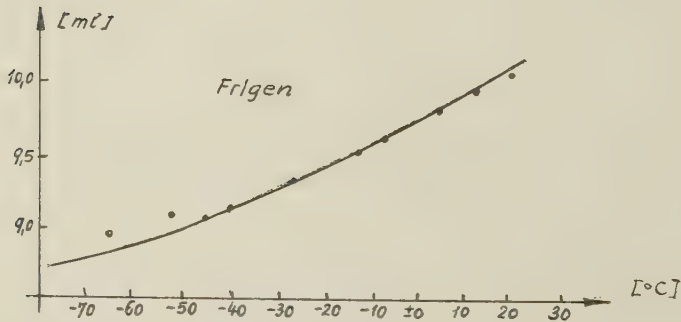


Abb. 10

Nach diesen Tabellen betrug das auf -78°C reduzierte Volumen von 30 ml Äther bei 20° und 5.0 ml Frigen bei 0°C — ohne die dabei durch Mischung der beiden Flüssigkeiten auftretende geringe Volumenänderung zu berücksichtigen — insgesamt 30.9 ml. Der Umrechnungsfaktor von 3 ml auf das Gesamtvolumen 30.9 ml errechnete sich zu 10.3.

Legte man den Wert von $b/1$, nämlich 0.10 ml pro 3 ml Probe, der Berechnung zu Grunde, so setzten sich $(10.3 \cdot 0.1) : 10 = 0.103$ mMol n-Butylmercaptan nicht um, d.s. 0.90%. Die Reaktion verlief also praktisch 100proz.

Nach der acidimetrischen Titration fand man 11.49 mMol Säure, was mit den erwarteten 11.50 mMol gut übereinstimmte.

- d) 10 ml der ätherischen Lösung wurden im Vakuum bei -35 bis -30°C und 1 Torr vom Äther befreit. Als Rückstand verblieben 924.2 mg gelbliches Öl von unangenehmen Geruch. Auf Grund der Titration $b/2$ waren 3.72 mMol Alkylschwefelsäure (Mol.Gew.: 170.24), d.s. 633.3 mg zu erwarten; berechnet auf das Monoätherat (Mol.Gew.: 244.36) waren dies 909.0 mg. Die n-Butylschwefelsäure lag also als Monoätherat vor.

Zur Kontrolle wurde ein aliquoter Teil des Öles in überschüssige 0.1n NaOH eingewogen, der Überschuss zurücktitriert.

Einwaage mg	Verbrauch 0.1n NaOH	mg Ätherat	Gehalt (%)
360.7	13.73	335.50	93.02
221.4	8.51	207.95	93.93

- e) Das nach Abziehen des Äthers im Vakuum bei 1 Torr und -30°C zurückbleibende ölige n-Butylthioschwefelsäureätherat wurde in geschlossener Apparatur auf Zimmertemperatur erwärmt; dabei trat SO_2 -Entwicklung auf und nach einigen Stunden bildeten sich zwei Schichten aus. Die obere farblose Flüssigkeit war von knoblauchartigem Geruch und siedete in der Kapillare bei ca. 220°C (Dibutyldisulfid $\text{Kp}_{760} 226^{\circ}\text{C}$). Nach Destillation mit Zn-Schwefelsäure gab das Destillat, in Alkohol gelöst, mit überschüssigem $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (10proz.) ein weisses Salz, welches nach Umkristallisieren aus Äthanol und Trocknen an der Luft bei 84 bis 85°C schmolz (Literatur: $85/86^{\circ}\text{C}$). Es handelte sich danach um Dibutyldisulfid, welches — in das Mercaptan übergeführt — das Salz $(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{Hg}$ lieferte. — Die untere gelbe Schicht war in Wasser nur zum Teil löslich, reduzierte langsam Jod und färbte sich mit FeCl_3 rotorange, was einen Hinweis auf Vorliegen einer Sulfinsäure gab. Der in Wasser lösliche Anteil wurde nach Ansäuern mit Salzsäure mit Bariumchlorid versetzt, der weisse Niederschlag abgesaugt. Beim Glühen trat weder Verkohlungen noch Gewichtsverlust gegenüber der bei 120°C getrockneten, vorher mit Aceton gewaschenen Probe auf. Der weisse Niederschlag löste sich in konz. H_2SO_4 und war Bariumsulfat.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit n-Butylmercaptan in Äther bei -78°C bildet sich in glatter Reaktion das Monoätherat der n-Butylthioschwefelsäure. Die Substanz zersetzt sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur in $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure und Sulfinsäure.

Versuch 2

Zweck: Darstellung des Natrium- und Ammonsalzes der n-Butylthioschwefelsäure.

Durchführung: Das auf die gleiche Weise wie in Versuch 1 gewonnene Öl wurde in frischem Äther bei -78°C gelöst, hierauf

a) mit einer alkoholischen Natriumalkoholatlösung gegen Methylrot neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein weisses Salz von schwachem Geruch; nach Aufschluss mit Natriumperoxyd in einer Nickelbombe und Fällung des Sulfates als BaSO_4 ergaben sich folgende Resultate:

mg Einwaage	mg BaSO_4	% Schwefel
97.2	239.4	33.82
127.5	294.6	31.72

Der theoretische Schwefelgehalt des Natriumsalzes der n-Butylthioschwefelsäure betrug 33.36% Schwefel (Mol.Gew.: 192.23).

b) mit ätherischem Ammoniak neutralisiert; es fiel sofort das weisse Ammonsalz aus (Mol.Gew.: 187.26; 34.24% Schwefel). Nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur ergab die Analyse folgenden Schwefelgehalt:

mg Einwaage	mg BaSO_4	% Schwefel
73.0	179.3	33.73
130.2	314.8	33.20

Ergebnis: Aus der freien n-Butylthioschwefelsäure lassen sich mit Hilfe von NaOC_2H_5 oder NH_3 die entsprechenden Salze darstellen.

3. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Thiophenol

Versuch 3

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Thiophenol in Äther im Molverhältnis 1 : 1.

Durchführung: 1 ml der SO_3 -Lösung (0°C) verbrauchte 22.2 ml 0.1n NaOH, d.s. 1.11 mMol.

2.45 g, d.s. 2.27 ml entsprechend 22.3 mMol Thiophenol (Mol.Gew.: 110.17) wurden in 30 ml Äther bei +20°C gelöst, auf -78°C abgekühlt und dazu vorsichtig 20 ml (= 22.2 mMol) der SO₃-Frigen-Lösung (0°C) zugetropft.

a) Die klare Lösung wurde bei -78°C gelagert und nach zwei Stunden je 3 ml titriert. Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 44.4 ml, der Umrechnungsfaktor auf das Gesamtvolumen 14.8.

- 1.) Die Probe wurde zu verdünnter NaHCO₃-Lösung einpipettiert und nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure mit 0.1n Jod titriert; dabei betrug der Verbrauch 0.40 ml 0.1n Jod.
- 2.) Wie 1.), jedoch in Gegenwart von HCHO, wurden 0.39 ml 0.1n Jod verbraucht.
- 3.) Die Probe wurde direkt zu überschüssiger 0.1n Jodlösung zugetropft und mit 0.1n Thiosulfat zurücktitriert; dabei wurden 0.70 ml 0.1n Jod verbraucht.
- 4.) Bei Vorlage überschüssiger 0.1n NaOH und Zurücktitrieren mit 0.1n HCl verbrauchte die Lösung 16.16 ml 0.1n NaOH.

b) Auswertung: Der Jodverbrauch zeigte noch unverbrauchtes Thiophenol an. Sulfit war keines vorhanden (praktisch gleiche Werte bei 1.) und 2.)). Der Jodverbrauch lag niedriger als bei 3.), da im schwach alkalischen Gebiet ein Teil des nicht umgesetzten Thiophenols zum Disulfid oxydiert wurde, welches ja kein Jod verbrauchte.

Die Menge des noch vorhandenen Thiophenols betrug 1.04 mMol. Es musste deshalb bei der acidimetrischen Titration die äquivalente Menge NaOH (20.8 ml) vom Gesamtverbrauch abgezogen werden. Danach hatten sich also $(239.2 - 20.8)/10 = 21.84$ mMol S-Phenylthioschwefelsäure gebildet, d.s. 98.4% bezogen auf das eingesetzte Schwefeltrioxyd.

c) Die ätherische Lösung zeigte nach zwei Tagen Lagern bei -78°C unveränderte Werte beim Analysieren.

d) Nach Abziehen des Äthers bei -35° bis -30°C im Vakuum bei 1 Torr hinterblieb ein farbloses Öl, welches sich bei dieser Temperatur innerhalb einiger Stunden, bei -78°C nach einigen Tagen unter Abscheidung weisser Kristalle (F = 59/62°C, M.F. mit Diphenyldisulfid: 60/62°C) allmählich zersetzte.

Die Analyse des unzersetzten, frischbereiteten Öles ergab einen Gesamtschwefel von

24.20 % bei 189.7 mg Einwaage und 334.3 mg BaSO₄,

24.41 % bei 113.1 mg Einwaage und 201.1 mg BaSO₄.

Der berechnete Schwefelgehalt in der S-Phenylthioschwefelsäure ($190.23 = \text{Mol. Gew.}$) betrug 33.71% , im Monoätherat 24.27% .

e) Zur Bestätigung, dass das Monoätherat tatsächlich vorlag, wurden 3 ml in einer Wägepipette bei -30°C vom Äther befreit. Der Titration nach waren 1.476 mMol , d.s. 390.0 mg Ätherat, zu erwarten; beim Zurückwiegen des geschlossenen Gefäßes wurden 395.4 mg Rückstand vorgefunden.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Schwefeltrioxyd in Frigen mit Thiophenol in Äther bildet sich bei -78°C in glatter Reaktion das Monoätherat der S-Phenylthioschwefelsäure.

Versuch 4

Zweck: Darstellung des Ammonsalzes der S-Phenylthioschwefelsäure.

Durchführung: Die analog der Angaben von Versuch 3 erhaltene ätherische Lösung der freien Säure wurde bei -78°C vorsichtig bis zur Neutralisation mit ätherischem Ammoniak versetzt (Indikator: Methylrot), das ausgefallene Salz im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet und analysiert.

mg Einwaage	mg BaSO_4	% Schwefel
184.3	396.2	29.52
100.8	212.6	28.96

Der errechnete Schwefelgehalt betrug 30.94% .

Ergebnis: Die freie S-Phenylthioschwefelsäure lässt sich durch ätherischen Ammoniak glatt in das Ammonsalz überführen.

4. Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dialkylsulfid

Versuch 5

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von Schwefeltrioxyd in Frigen gegenüber Diäthylsulfid in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C (Molverhältnis $1 : 1$).

Durchführung: In einer geschlossenen Apparatur wurden 60 Tropfen SO_3 bei 0°C in 30 ml Frigen eindestilliert. 1 ml der Lösung verbrauchte 13.87 ml 0.1 n NaOH .

2.50 g , d.s. 2.99 ml (27.72 mMol) Diäthylsulfid wurden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C gelöst, hierauf unter Kühlung 40 ml der SO_3 -Frigenlösung ($= 27.74 \text{ mMol}$) zugetropft. Es schied sich an der Oberfläche ein gelbliches Öl ab. Hierauf wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei 0°C , zuletzt bei Zimmertemperatur entfernt. Als Rückstand verblieben 4.68 g , d.s. 98.7% (Theorie:

4.74 g) einer fast farblosen, in langen Nadeln kristallisierenden, stark hygroskopischen Substanz, die von Wasser sofort wieder in die Komponenten gespalten wurde. Die auf diese Weise durch Titration mit 0.1n NaOH ermittelte Menge Schwefeltrioxyd betrug 46.5%, während die Theorie für das Addukt 47.03% forderte. Bei einer Einwaage von 380.2 mg wurden 44.20 ml 0.1n NaOH verbraucht. Die Bestimmung des Gesamtschwefels ergab folgende Werte:

mg Einwaage	mg BaSO ₄	% Schwefel
199.7	540.9	37.2
215.5	581.7	37.06

Theoretisch enthält die Verbindung 37.66% Schwefel.

Die Substanz schmilzt unter Feuchtigkeitsausschluss bei 34 bis 36°C; bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung und Abspaltung von Schwefeldioxyd ein. Sie löst sich schwer in CCl₄ und Frigen, leicht dagegen in kaltem Benzol, Nitrobenzol, Methylenchlorid oder Chloroform; mit Alkohol und Wasser tritt sofort Zersetzung ein.

Ergebnis: Schwefeltrioxyd und Diäthylsulfid reagieren unter Adduktbildung zu der Verbindung (C₂H₅)₂S·SO₃.

Versuch 6

Zweck: Prüfung der Reaktion von Schwefeltrioxyd in Frigen mit Diäthylsulfid in Äther bei 0°C.

Durchführung: Es wurde genau wie bei Versuch 5 angegeben verfahren. — Die auskristallisierte Verbindung schmilzt bei 32-34°C. Die quantitative Bestimmung ergab 46.6% SO₃ und 36.8% Schwefel.

Ergebnis: Auch in Gegenwart von Äther findet keine Umlagerung zum Dialkylester durch Alkylwanderung statt.

Versuch 7

Zweck: Untersuchung der Reaktion von Diäthylsulfid mit Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1 : 2.

Durchführung: 1 ml der SO₃ Frigenlösung (0°C) verbrauchte 38.2 ml 0.1n NaOH.

40 ml dieser Lösung entsprechend 76.4 mMol Schwefeltrioxyd wurden bei 0°C zu einer Lösung von 3.45 g Diäthylsulfid, d.s. 38.3 mMol, in 40 ml Frigen langsam eingetropft; es schied sich an der Oberfläche ein leicht gelbliches Öl ab.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei 20-30°C hinterblieb ein kristalliner Rückstand, der bei 42-44°C unter leichter Zersetzung schmolz. Bei weiterem Erhitzen erfolgte Dunkelfärbung und Abspaltung von SO_2 . Die Substanz war noch hygroskopischer als das in Versuch 5 beschriebene Addukt und rauchte stark an der Luft. Sie unterschied sich auch in der Reaktionsfähigkeit gegenüber Äther. Während das Addukt mit ein Mol SO_3 Äther nur sehr langsam bei Zimmertemperatur angriff, gab das Addukt $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 2 \text{SO}_3$ unter Bildung von Diäthylsulfat leicht ein Mol Schwefeltrioxyd ab. Behandelte man nämlich letztere Verbindung mit Äther und zog hierauf den Überschuss im Vakuum ab, so hinterblieb ein Öl, das nicht kristallisierte; 218.2 mg verbrauchten 20.7 ml 0.1n NaOH. Unter Zugrundelegung der Tatsache, dass das Öl aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{SO}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$ bestand (Äquivalentgewicht: $(324.4):3$), ergab die Titration 223.8 mg Rückstand, was gut mit der gefundenen Menge übereinstimmte.

Die alkalimetrische Titration ergab bei einer Einwaage von 455.4 mg nach Aufnahme in Wasser einen Verbrauch von 68.14 ml 0.1n NaOH, d.s. 59.9% SO_3 . Der theoretische Wert für ein Addukt $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 2 \text{SO}_3$ betrug 63.97% Schwefeltrioxyd.

Bei Wiederholung des Ansatzes wurden bei einer Einwaage von 136.2 mg 21.52 ml 0.1n NaOH verbraucht, d.s. 63.25% SO_3 , also noch besser übereinstimmend. — Die Bestimmung des Gesamtschwefels ergab bei einer Einwaage von 243.4 mg 676.9 mg BaSO_4 , d.s. 38.2% (Theorie: 38.43% Schwefel).

Ergebnis: Diäthylsulfid bildet mit zwei Mol Schwefeltrioxyd ebenfalls ein kristallines Addukt $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 2 \text{SO}_3$.

Versuch 8

Zweck: Prüfung der Reaktion von ein Mol Diäthylsulfid mit drei Mol Schwefeltrioxyd.

Durchführung: Die Arbeitsweise blieb die gleiche wie bei Versuch 5. — 1 ml der SO_3 -Lösung verbrauchte 12.10 ml 0.1n NaOH.

Zu einer Lösung von 0.546 g Diäthylsulfid (= 6.05 mMol) in 20 ml Frigen wurden bei 0°C 30 ml der SO_3 -Frigenlösung, d.s. 18.15 mMol Schwefeltrioxyd, zugetropft. Es schied sich ein Öl ab, welches im Gegensatz zum Molverhältnis 1 : 1 oder 1 : 2 nicht kristallisierte. Bei einer Einwaage von 299.8 mg in Wasser wurden 53.25 ml 0.1n NaOH, d.s. 71.1% SO_3 ermittelt. Der theoretische Wert für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 3 \text{SO}_3$ betrug 72.7%.

Ergebnis: Diäthylsulfid und Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1 : 3 geben nur ein eutektisches Gemisch von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 2 \text{SO}_3$ mit überschüssigem Schwefeltrioxyd, keine kristalline Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot 3 \text{SO}_3$.

II. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Sulfane, deren Alkylderivate sowie auf Sulfansulfonsäuren

1. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfanen

a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Versuche 9-35

Zweck: Prüfung der Umsetzung von ClSO_3H mit H_2S in Äther in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, Zeit und Molverhältnis der Reaktionspartner.

Durchführung: a) Herstellung ätherischer Chlorsulfonsäurelösung. 50 ml -50 bis -78°C kalter Äther wurden mit etwa 3 ml ebenso kalter ClSO_3H vorsichtig versetzt, durchgeschüttelt und nach Absitzen die obere Phase abdekantiert. Je 3 ml wurden zur Analyse in ein Kölbchen pipettiert, bei -30°C vom Äther und der freien HCl im Vakuum befreit. Nach Aufnehmen in Wasser gab die mit 0.1n AgNO_3 ermittelte Halogenmenge direkt die gesuchte Menge Chlorsulfonsäure an. Die Chlorsulfonsäurelösung enthielt immer noch etwas freien Chlorwasserstoff gelöst. Vorteilhafter war es daher, das Chlorsulfonsäureätherat bei -50°C mehrmals mit Äther auszuschütteln und erst die dritte oder gar vierte Lösung zu verwenden, die dann nur mehr wenig freien HCl enthielt.

b) Herstellung von ätherischer Schwefelwasserstofflösung.

Wasserfreier Äther wurde bei Zimmertemperatur oder darunter mit H_2S gesättigt; eine Probe davon wurde in bikarbonatalkalischer überschüssiger 0.1n Jodlösung oxydiert, der Jodüberschuss nach Ansäuern mit Essigsäure gegen Stärke zurücktitriert.

c) Zu der -78°C kalten H_2S -Lösung wurde die jeweils erforderliche Menge ClSO_3H -Lösung zugetropft und die Reaktionsprodukte analysiert. Für das Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluss bei tiefer Temperatur eignete sich folgende Methode. Als Vorratsgefäß für ätherischen Schwefelwasserstoff bzw. für ätherische Chlorsulfonsäure diente meist eine kurze, dicke Falle mit einem Aufsatz zum Anbringen des CaCl_2 -Röhrchens, der Zuleitung von Stickstoff sowie zur Einführung der Kühlpipette (Abb. 11, s. S. 70). Zum Abmessen der Reaktionslösung wurde nach Entfernen des Stopfels S die bis zum Boden reichende Kühlpipette eingesetzt (Abb. 12, s.S. 70), nach Öffnen des Hahnes H die Lösung mit Stickstoff bis zur Marke heraufgedrückt, der Hahn wieder geschlossen und die Pipette auf das ähnlich wie das in Abb. 11 gezeigte Reaktionsgefäß gesetzt, das aus einer längeren, auf -78°C gekühlten Falle und dem gleichen Aufsatz bestand. Die Kühlpipette wurde jeweils aus einer normalen Pipette durch Überziehen des doppelwandigen Glasrohres sowie des NS 14.5-Schliffansatzes zusammengestellt. Bestreichen des Kühlmantels mit Glyzerin, Glycol oder Dimethylsulfoxyd verhinderte ein Anlaufen des Gefäßes.

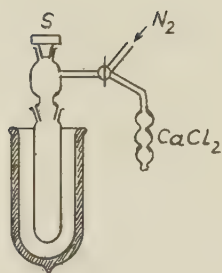


Abb. 11

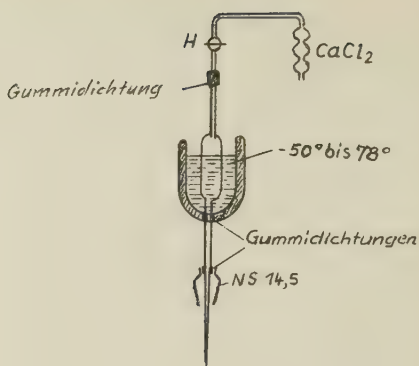


Abb. 12

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Einzelheiten finden sich in den Versuchen 30 bis 42 und 52 bis 65 der Diplomarbeit ^{52, 53}. Die Ausbeuten geben an, wieviel Prozent der eingesetzten Chlorsulfonsäure sich zu Thioschwefelsäure bzw. Trithionsäure umgesetzt hatten; die Konzentrationen sind in Millival pro 100 ml der Reaktionslösung ausgedrückt.

Ergebnis: Die Diskussion der Resultate erfolgte bereits auf Seite 16.

Versuch 36

Zweck: Prüfung der Umsetzung der Umsetzung von Chlorsulfonsäure-Ätherat mit flüssigem Schwefelwasserstoff, gelöst in Äther bei -78°C (Molverhältnis 1:1).

Durchführung: 150 ml Äther wurden in einem 500 ml Dreihalskolben auf -78°C abgekühlt und 5.27 ml, d.s. 5.15 g entsprechend 151.1 mMol, flüssiger Schwefelwasserstoff (Mol. Gew. : 34.06) aus der graduierten Falle II durch langsames Erwärmen der Badflüssigkeit in den Äther eindestilliert. Der H_2S wurde über CaCl_2 bzw. durch Ausfrieren des Wassers in Falle I getrocknet. Hierauf wurden 17.65 g, d.s. 151.5 mMol -78°C kalte ClSO_3H vorsichtig mit 25 ml ebenso kaltem Äther vereinigt, durchgeschüttelt und mit Hilfe eines Tropftrichters T, der mit einem auf -65°C gebrachtem Kältebad umgeben war, innerhalb einer Stunde zu der ätherischen Schwefelwasserstofflösung zugetropft. Das Gesamtvolumen der klaren Reaktionslösung betrug 167 ml. Der apparative Aufbau ist aus Abb. 13 (s. S. 75) ersichtlich.

Versuch	t°	Zeit Std.	% H ₂ S ₂ O ₃	Molverhält. ClSO ₃ H:H ₂ S	mVal% ClSO ₃ H	mVal% H ₂ S	Bemerkung
9	-50	2	46.7	1 : 1	11.5	11.5	H ₂ S zu ClSO ₃ H
10	-50	1	29.9	1 : 1	12.1	12.1	ClSO ₃ H zu H ₂ S
	-30	5½	18.2				
	-50	22	18.2				
11	-50	1¼	57.3	1 : 2	9.9 ₆	19.9	"
12	-78	10 Min.	40.4	1 : 1	9.2 ₈	9.2 ₈	"
	-78	20 Std.	40.6				
13	-78	2½	16.7	1 : 10	2.3 ₆	23.6	"
	-78	18	21.9				
14	-78	45	32.7	1 : 10	3.7 ₁	37.1	"
	-78	70	33.9				
	-30	75¼	26.8				
	-78	91	26.9				
15	-78	½	42.6	1 : 2	11.6	23.2	zuerst 1:1, dann 1:2 Mol
	-78	25½	46.2				
	-78	44½	45.3				
16	-78	½	52.3	1 : 2	14.3	28.6	ClSO ₃ H zu H ₂ S
	-78	25	44.9				
	-78	44	43.3				
17	-78	½	48.6	1 : 10	4.09	40.9	ClSO ₃ H zu H ₂ S
	-78	23	47.7				
	-78	44	47.3				
	-40	45	25.3				
	-35	46	23.9				
18	-78	½	47.3	1 : 5	6.9	35.4	"
	-78	44	41.1				

Versuch	t °	Zeit Std.	% $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Molverhält. $\text{ClSO}_3\text{H}:\text{H}_2\text{S}$	mVal% ClSO_3H	mVal% H_2S	Bemerkung
19	-78	25 Sek.	51.5	1 : 2	10.9	21.8	ClSO_3H zu H_2S
	-78	3 Min.	50.9				
	-78	5 "	50.3				
	-78	15 "	49.9				
	-78	30 "	49.5				
	-78	60 "	49.4				
20	-78	10 "	59.5	1 : 2	22.8	44.8	H_2S in Äther zu ClSO_3H ohne Lsgm.
	-78	16 Std.	61.4				
21	-78	$\frac{3}{4}$	56.5	1 : 1326	3.87	5136	flüssiger H_2S

Versuch	Zeit Std.	t°	% H ₂ S ₂ O ₃	% H ₂ S ₃ O ₆	Summe	Molverh. ClSO ₃ H:H ₂ S	mVal% ClSO ₃ H	mVal% H ₂ S	Bemerkung
22	1½ 19 20 24	-78 -78 -78 -78	58.3 54.2 54.0	41.2	95.4	1 : 1	10.25	10.25	ClSO ₃ H zu H ₂ S
23	1½ 18	-78 -78	76.5 76.5			1 : 2	8.1	16.2	"
24	1½ 18	-78 -78	81.2 60.4			2 : 1	11.6	5.8	"
25	1½ 19	-78 -78	60.2 64.2	36.2 28.2	96.4 92.4	1 : 1	8.29	8.29	"
26	¾ 19	-78 -78	49.4 48.2	24.4 28.9	72.8 77.1	1 : 1	8.29	8.29	H ₂ S zu ClSO ₃ H
27	1 4½	-78 -35	61.6 65.6	35.7 32.1	97.3 97.7	1 : 1	6.88	6.88	ClSO ₃ H zu H ₂ S 1¼ h bei -35°
28	1 4½	-50 -35	62.0 65.4	36.6 34.5	98.6 99.9	1 : 1	6.88	6.88	1¼ h bei -35°
29	1 ²⁰ 22 23 48 49	-78 -78 -35 -78 ± 0	52.9 61.4 58.4 62.6 41.3	41.7	94.6	1 : 10	2.68	26.75	1 h bei -35° 35 Min. bei 0°
30	1¼ 22 51 70	-78 -78 ± 0 -78	52.9 58.9 48.6 29.4	39.3 0.0 24.9	92.2 48.6 54.3	1 : 5	2.68	13.38	3 h bei 0°
31	1½ 22 71	-78 -78 +20	52.9 50.4 17.7	0.0	17.7	1 : 2	2.68	5.36	3 h bei 20°
32	1½ 22 23 44 47	-78 -78 -35 -78 ± 0	43.1 40.5 31.9 50.1 62.1	0.0	62.1	1 : 1	2.68	2.68	1 h bei -35° 2 h bei 0°
33	1½ 22 23 43	-78 -78 -35 -78	15.4 18.7 20.7 26.9	79.8 80.7 75.1	95.2 95.4 95.8	2 : 1	5.36	2.68	1 h bei -35°
34	4 20	-35 -78	31.9 41.3	7.45	48.75	1 : 5	2.68	13.88	
35	4 20	-35 -78	29.7 29.4	54.8	84.2	1 : 1	2.68	2.68	



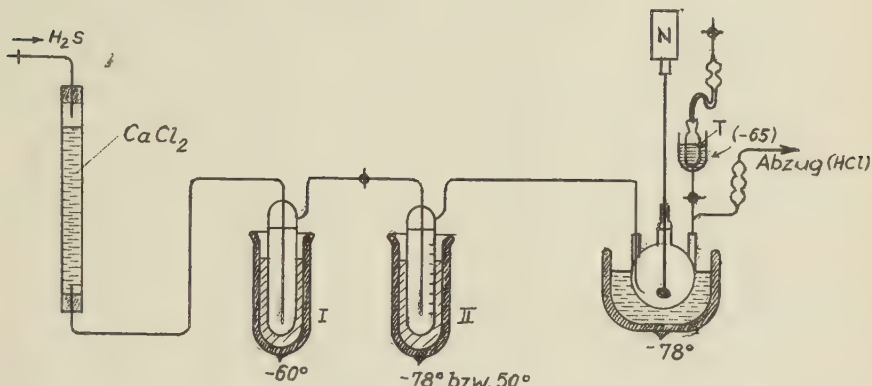


Abb. 13

1.) Nun wurde sofort jeweils 1 ml Probe entnommen und analysiert.

- a) Nach Aufnahme in verdünntem Ammoniak und Entfernen des H_2S mit CdCO_3 wurde filtriert; das Filtrat verbrauchte 5.80 ml 0.1n Jod, das CdS nach Auflösen in schwefelsaurer Jodlösung 3.96 ml 0.1n Jod.
- b) Wie a), jedoch in verdünntem wässrigem NaHCO_3 aufgenommen, ergab einen Jodverbrauch von 5.85 ml 0.1n Lösung für das Filtrat und 3.90 ml 0.1n Jod für das CdS .
- c) Wie b), jedoch noch vor Ansäuern mit 1 ml HCHO versetzt, zeigte einen Verbrauch von 5.20 ml 0.1n Jod.
- d) Nach Abbau mit schwach alkalischer Sulfitlösung, Zusatz von CdCO_3 , Filtrieren, Versetzen mit konz. HCHO und Ansäuern mit Essigsäure wurden 5.23 ml 0.1n Jod verbraucht.
- e) Nach Abbau mit verdünntem NaCN , wässrigem (5proz.) Zusatz von CdCO_3 , Filtrieren und Ansäuern mit 2n H_2SO_4 wurden 7.76 ml 0.1n Jod verbraucht.

2.) Auswertung:

- a) Gehalt an Thioschwefelsäure (Wert 1c).

$$5.2 \cdot 167 = 868.4, \text{ d.s. } 86.84 \text{ mMol.}$$

- b) Gehalt an Polythionsäuren.

$$\text{Sulfitabbau: } 5.23 - 5.20 = 0.03,$$

$$\text{Cyanidabbau: } 7.76 - 5.83 = 1.93.$$

Da der Sulfitabbau nur 0.03 ml betrug und knapp an der Fehlergrenze lag, hat sich danach neben Thioschwefelsäure nur Trithionsäure gebildet, welche von Sulfit als einzige Polythionsäure nicht abgebaut, von Cyanid dagegen wie alle übrigen abgebaut wird. Die Menge betrug $1.93 \cdot 167 = 322.3$ ml, d.s. 32.2 mMol $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$. Von der eingesetzten ClSO_3H wurden 57.3% zu Thioschwefelsäure, 42.5% zu Trithionsäure umgesetzt, d.s. insgesamt 99.8%; 33.07 mMol H_2S , d.s. 21.8%, blieben unverbraucht zurück.

Ergebnis: Auch in konzentrierter Lösung bildet sich bei der Umsetzung von ClSO_3H mit H_2S in Äther neben Thioschwefelsäure Trithionsäure.

Versuch 37

Zweck: Sulfitabbau von Polythionsäuren $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ($x > 3$).

Durchführung: 1 bis 3 ml der in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gelösten Polythionatprobe wurde tropfenweise zu 30 ml frischbereiteter 4proz. wässriger Na_2SO_3 -Lösung unter gutem Umschwenken pipettiert, nach etwa 10 Minuten mit 10 ml 30proz. Formaldehyd sowie 1-2 ml Eisessig versetzt und rasch titriert. Befand sich in der Lösung noch Thioschwefelsäure, so musste die durch direkte Titration ermittelte Jodmenge abgezogen werden. Schwefelwasserstoff wurde durch Zugabe von CdCO_3 oder ZnCO_3 als Metallsulfid gefällt und filtriert.

Ergebnis: Polythionsäuren werden durch Natriumsulfit zu Trithionsäure und Thioschwefelsäure abgebaut.

Versuch 38

Zweck: Cyanidabbau von Polythionsäuren.

Durchführung: 1 bis 3 ml der wässrigen oder in einem organischen Lösungsmittel gelösten Polythionatprobe wurde vorsichtig unter Umschwenken zu 10 ml 5proz. NaCN - oder KCN -Lösung getropft, nach etwa 5 bis 10 Min. mit 30 ml 2n H_2SO_4 angesäuert und rasch titriert. Eventuell vorhandenes Sulfid oder Schwefelwasserstoff musste vor dem Ansäuern mit Zink- oder Cadmiumcarbonat als ZnS oder CdS gefällt werden; dabei war zu beachten, dass nur jeweils gleiche, gemessene Mengen Wasser zum Auswaschen des Filters verwendet wurden. Es erwies sich nämlich als zweckmässig, in gleichen Konzentrationen zu arbeiten und einen den jeweiligen Versuchsbedingungen angeglichenen Blindwert in Abzug zu bringen. — 1 ml 0.1n Jod entsprach 0.1 mMol Polythionsäure.

Der Blindwert liess sich auch aus 2 Bestimmungen, die sich mengenmässig um ein Vielfaches voneinander unterschieden, leicht ermitteln. Zum besseren Verständnis diene folgendes Beispiel:

3 ml verbrauchten beim Cyanidabbau 0.16 ml 0.1n Jod,
6 ml der Probe verbrauchten beim Sulfitabbau 0.28 ml 0.1n Jod.

Nun liess sich die Beziehung aufstellen:

$$B + y = 0.16$$

$$B + 2y = 0.28$$

$$B = 0.16 - y$$

$$B = 0.28 - 2y$$

B = Blindwert

y = tatsächlicher Verbrauch

$$0.16 - y = 0.28 - 2y$$

$$y = 0.28 - 0.16$$

$$y = 0.12$$

$$B = 0.16 - 0.12$$

$$B = 0.04$$

Der tatsächliche Verbrauch für 3 ml der Probe betrug nur 0.12 ml an Stelle von 0.16 ml.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Cyanidabbaus erklärt sich durch das Hydrolysegleichgewicht



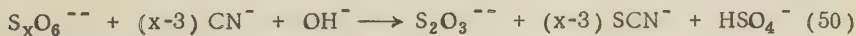
Ist die Schwefelsäurekonzentration in der Lösung zu gering, so wird durch die freien OH^- -Ionen mehr Jod verbraucht.

Ergebnis: Polythionsäuren werden von Cyanid zu Thiosulfat, Rhodanid und Sulfat abgebaut.

Versuch 39

Zweck: Ermittlung der Kettenlänge von Polythionsäuren.

Durchführung: a) In zwei Parallelproben wurde der Cyanidabbau nach Versuch 38 durchgeführt. In einer der beiden Proben wurde das gebildete Thiosulfat mit Jod bestimmt. Die zweite Probe diente nach Ansäuern mit 1 ml 2n HCl, versetzen mit 1 ml 2n FeCl_3 -Lösung und Auffüllen mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 100 ml zum photometrischen Vergleich mit einer ebenso bereiteter Testlösung, die eine genau bekannte Menge Rhodanid enthielt. Aus dem Verhältnis der Menge Thiosulfat zu Rhodanid errechnete sich nach der Gleichung



die Kettenlänge der Polythionsäure.

b) Die andere Möglichkeit bot der mit gleichen Mengen Probe durchgeführte Sulfit- und Cyanidabbau. Die Kettenlänge ergab sich aus dem Verhältnis des Jodverbrauches der beiden Bestimmungen.

Jodverbrauch beim

Cyanidabbau und Sulfitabbau ergab Polythionsäure

1	0	$H_2S_3O_6$
1	1	$H_2S_4O_6$
1	2	$H_2S_5O_6$

u. S. W.

Über die Theorie des Abbaus der Polythionsäuren wurde in Abschnitt VIII/4 ausführlich berichtet.

Ergebnis: Durch gleichzeitige Bestimmung von Thioschwefelsäure und Rhodanwasserstoffsäure, die beim Cyanidabbau von Polythionsäuren entsteht, oder des Jodverbrauches bei Cyanid- und Sulfitabbau lässt sich die Kettenlänge der Polythionsäuren ermitteln.

Versuch 40

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Äther bei $-78^\circ C$ im Molverhältnis 2:1.

Durchführung: 5.0 ml ätherische H_2S -Lösung, wovon 1 ml bei $+20^\circ C$ 6.96 ml 0.1n Jod verbrauchte (0.348 mMol) wurden auf $-78^\circ C$ abgekühlt und mit 31.6 ml ätherischer $-50^\circ C$ kalter Chlorsulfonsäure, wovon 1 ml nach Abziehen des Äthers im Vakuum 1.10 ml 0.1n $AgNO_3$ verbrauchte (das entspricht 0.11 mMol $ClSO_3H$), versetzt und bei $-78^\circ C$ unter Feuchtigkeitsausschluss gelagert. Es fiel nach einiger Zeit ein geringer weißer Niederschlag aus, der sich nach Absaugen bei $-78^\circ C$ in geschlossener Apparatur als $ClSO_3H$ -Ätherat erwies.

Je 3 ml der klaren Lösung wurden nach zwei Stunden analysiert.

1.) $SO_3^{--}S_2O_3^{--}$ -Bestimmung (= S.-T.-Best.):

Der Jodverbrauch betrug 0.32 ml 0.1n Lösung

2.) $S_2O_3^{--}$ -Bestimmung (= T.-Best.):

Der Jodverbrauch betrug 0.14 ml 0.1n Lösung

3.) Sulfitabbau:

Es wurden 0.21 ml 0.1n Jod verbraucht; nach Abzug der bereits vorhandenen Menge Thiosulfat nach 2.) verblieben 0.01 ml, was innerhalb der Fehlergrenze lag.

4.) Cyanidabbau:

Der Jodverbrauch betrug 1.66 ml 0.1n Lösung. Nach Abzug von 1.) verblieben 1.34 ml 0.1n Jod.

Das auf -78°C reduzierte Volumen errechnete sich zu 34.89 ml, der Faktor zur Umrechnung auf den gesamten Ansatz zu 11.63. Die eingesetzten 1.740 mMol H_2S und 3.476 mMol ClSO_3H sollten theoretisch 1.740 mMol $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ergeben. Gefunden wurden: 0.16 mMol Thioschwefelsäure und 1.56 mMol Trithionsäure, d.s. 9.2% und 89.7% bezogen auf Schwefelwasserstoff bzw. 4.6% und 89.7% bezogen auf Chlorsulfonsäure.

6 ml der ätherischen Lösung wurden in einer verschliessbaren Wägepipette bei -30°C vom Äther befreit; es hinterblieben 104.2 mg Rückstand. Auf Grund der Titration waren zu erwarten: 7.34 mg Thioschwefelsäurediätherat und 91.70 mg Trithionsäurediätherat, das sind zusammen 99.04 mg.

Der Rest der Lösung wurde im Vakuum bei -30°C vom Äther befreit. Es blieb ein weissliches Öl zurück, welches in flüssiger Luft glasig erstarrte und bei -98 bis -94°C schmolz. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur fand Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel und Entwickeln von Schwefeldioxyd statt. In verdünntem Ammoniak aufgenommen und mit verdünntem wässrigem AgNO_3 versetzt, zeigte die Probe typische Polythionatreaktion.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff im Molverhältnis 2:1 bildet sich Trithionsäurediätherat in 98.9proz. Ausbeute, welches nurmehr 9.3% Thioschwefelsäure enthält.

Versuche 41a und 41b

Zweck: Prüfung des Einflusses der Reihenfolge der Vereinigung von Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff auf die Bildung von Trithionsäure (Molverhältnis 2:1).

Durchführung: 1 ml der verwendeten H_2S -Lösung verbrauchte bei -78°C 5.3 ml 0.1n Jod, 1 ml der Lösung von ClSO_3H in Äther bei -50°C 1.1 ml 0.1n AgNO_3 .

a) 3.0 ml ätherischer Schwefelwasserstoff, d.s. 0.795 mMol, wurden bei -78°C mit 14.45 ml ClSO_3H -Lösung (-50°C kalt), d.s. 1.59 mMol, versetzt und bei -78°C gelagert. Es trat eine schwache Trübung, bedingt durch ölige Tröpfchen, auf. Nach einer Stunde wurden je 3 ml der homogenisierten Probe analysiert.

S.-T.-Best.:	0.82 ml	0.1n Jod	verbraucht
T.-Best.:	0.17 ml	" "	" "
Cyanidabbau.:	2.04 ml	" "	" "
Sulfitabbau.:	0.01 ml	" "	" "
Sulfid:	0.01 ml	" "	" "

- b) Die Mengen und Konzentrationen waren die gleichen wie bei a), jedoch wurde die ClSO_3H vorgelegt und der H_2S dazugetropft.

S.-T.-Best.: 0.66 ml 0.1n Jod verbraucht
 T.-Best.: 0.35 ml " " "
 Cyanidabbau.: 1.69 ml " " "
 Sulfitabbau.: 0.01 ml " " "
 Sulfid: 0.01 ml " " "

- c) Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug $17.45 - 0.51 = 16.94$ ml (Faktor: 5.65 pro 3 ml).

Versuch a)	Gesamtausbeute mMol	% bezogen auf H_2S
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.096	12.08
$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	0.689	<u>86.70</u>
	gesamt:	98.78
Versuch b)		
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.198	24.87
$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	0.582	<u>73.20</u>
	gesamt:	98.07

Ergebnis: Bei der Darstellung von Trithionsäure ist es günstiger, Schwefelwasserstoff vorzulegen und Chlorsulfonsäure dazugeben als umgekehrt.

Versuche 42a und 42b

Zweck: Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Äther im Molverhältnis 2:1 bei -78°C und in Gegenwart von wenig Wasser.

Durchführung: 1 ml des ätherischen H_2S verbrauchte bei -78°C 6.33 ml 0.1n Jod, 1 ml der ätherischen ClSO_3H bei -50°C 1.1 ml 0.1n AgNO_3 .

- a) 29.0 ml ClSO_3H -Lösung, d.s. 3.19 mMol (-50°C) wurden auf -78°C abgekühlt und mit 5.04 ml H_2S -Lösung (= 1.595 mMol) versetzt. Die geringe Menge Chlorsulfonsäure, welche auskristallisierte, wurde durch kurzes Erwärmen auf -55°C wieder in Lösung gebracht. Je 3 ml der Lösung wurden analysiert. Das reduzierte Volumen betrug 33.02 ml, der Umrechnungsfaktor 11.01.

	nach 15 Min.	nach 16 Stunden
S.-T.-Best.:	0.63 ml	0.64 ml 0.1n Jod
T.-Best.:	0.55 ml	0.53 ml " "
Cyanidabbau:	1.48 ml	1.48 ml " "
Sulfid:	0.15 ml	0.17 ml " "

Daraus berechnet sich die Gesamtmenge nach 15 Min. von

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu 0.606 mMol, d.s. 37.99%, von

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ zu 0.936 mMol, d.s. 58.68%

gesamt: 96.67%

b) Die Mengen und Konzentrationen waren die gleichen wie bei Versuch a, jedoch wurden gleichzeitig mit dem H_2S 0.1 ml Wasser zugegeben, welches sich als feinkristalliner Niederschlag am Boden abschied. Je 3 ml wurden nach 15 Min. analysiert.

S.-T.-Best.:	1.11 ml 0.1n Jod verbraucht
T.-Best.:	0.98 ml " " "
Cyanidabbau.:	1.58 ml " " "
Sulfid:	0.35 ml " " "

Die daraus berechnete Gesamtmenge ergab sich zu

1.08 mMol $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, d.s. 67.7%

0.517 mMol $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, d.s. 32.4%

100.1%

Ergebnis: In Gegenwart von Wasser bildet sich nur wenig Trithionsäure, da ein Teil der Chlorsulfonsäure Hydrolyse erleidet.

Versuch 43

Zweck: Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Methylenchlorid bei -78°C (Molverhältnis 2 : 1).

Durchführung: H_2S wurde bei $+20^\circ$ in Methylenchlorid bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung auf -78°C abgekühlt. 1 ml der Lösung verbrauchte 4.53 ml 0.1n Jod. — Die Lösung von ClSO_3H in CH_2Cl_2 bei -50°C verbrauchte 2.43 ml 0.1n AgNO_3 .

20.0 ml ClSO_3H -Lösung (-50°C), d.s. 4.86 mMol, wurden zu 10.73 ml H_2S -Lösung, d.s. 2.43 mMol, bei -78°C zugetropft und bei dieser Temperatur gelagert; nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wurden je 3 ml analysiert.

Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug $30.73 - 0.70 = 30.03$ ml (Faktor: 10.01).

Die S.-T.-Best. erforderte 1.90 ml 0.1n Jod, die T.-Best. 0.97 ml 0.1n Jod; beim Cyanidabbau wurden 3.07 ml 0.1n Jod verbraucht. Das Sulfid benötigte 0.16 ml 0.1n Jod.

Daraus berechnete sich eine Ausbeute von

$$\begin{aligned} &0.971 \text{ mMol, d.s. } 39.96\% \text{ H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ und} \\ &1.171 \text{ mMol, d.s. } 48.19\% \text{ H}_2\text{S}_3\text{O}_6 \\ &\text{gesamt: } 88.15\% \end{aligned}$$

Am Boden der Falle hatten sich Öltröpfchen abgeschieden, die bei der qualitativen Prüfung kein Jod verbrauchten, jedoch durch Cyanid, nicht durch Sulfid abbaufähig waren; es handelte sich also um Trithionsäure (dadurch Ausbeute nicht 100%).

Ergebnis: Chlorsulfonsäure und Schwefelwasserstoff setzen sich auch in Methylenchlorid um; allerdings findet man trotz Molverhältnis 2:1 relativ viel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vor.

Versuch 44

Zweck: Umsetzung von Chlorsulfonsäure - ätherat mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C (2:1 Mol).

Durchführung: Bezüglich der Arbeitsweise und der Apparatur sei auf Versuch 36 verwiesen.

Eingesetzt wurden 5.27 ml, d.s. 5.15 g entsprechend 151.1 mMol flüssiger H_2S in 150 ml Äther gelöst und 35.3 g ClSO_3H , d.s. 302.9 mMol, in 50 ml Äther.

a) Je 1 ml der ätherischen Reaktionslösung wurde analysiert.

Das Gesamtvolumen betrug 187 ml.

S.-T.-Best.:	4.41 ml	0.1n Jod	wurden	verbraucht
T.-Best.:	3.40 ml	"	"	"
Sulfidabbau.:	5.60 ml	"	"	"
Cyanidabbau.:	6.41 ml	"	"	"
Sulfid:	0.00 ml	"	"	"

Daraus ergab sich ein Gehalt an

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ von insgesamt 63.58 mMol, d.s. 42.08% (bezogen auf H_2S),

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ " " 39.27 mMol, d.s. 51.97%

(Mittelwert von Cyanid- und Sulfitabbau: 2.13 ml),

H_2SO_3 von insgesamt 9.44 mMol.

b) Prüfung auf Dithionsäure¹¹⁵.

1 ml der Probe wurde mit 20 ml Wasser, 0.5 g KBr und 0.5 g KBrO_3 versetzt, bei 0° bis 10°C 20 ml HCl zugefügt und 30 Min. stehen gelassen. Hierauf wurde der Überschuss an Brom mit $(\text{NH}_2-\text{NH}_3)^+\text{Cl}^-$ entfernt. In der Siedehitze wurde nun in einer geschlossenen Apparatur mittels durchgeleitetem CO_2 eventuell entstandenes SO_2 in vorgelegte Jodlösung, in der noch zusätzlich 10 g KJ zur Vermeidung von Jodverlust gelöst wurde, übergetrieben. Nachdem die Probe etwa auf ein Drittel eingengt war, wurde das Jod zurücktitriert. Der Verbrauch betrug nur 0.02 ml; es war danach keine $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ vorhanden.

Ergebnis: In konzentrierter ätherischer Lösung wird neben Thioschwefelsäure durch Oxydation Tetrationsäure gebildet.

Versuch 45

Zweck: Einwirkung von überschüssigem Chlorsulfonsäureätherat auf Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C (Molverhältnis 3:1).

Durchführung: Die Arbeitsweise und Apparatur war die gleiche wie bei Versuch 36.

Eingesetzt wurden 5.27 ml, d.s. 5.15 g entsprechend 151.1 mMol flüssiger Schwefelwasserstoff in 150 ml Äther und 52.95 g ClSO_3H , d.s. 454.4 mMol, in 75 ml Äther. Bei Zugabe des letzten Drittels Chlorsulfonsäure trat Ausfällung eines weissen Niederschlages auf.

Zur Analyse wurde je 1 ml der Reaktionslösung verwendet. Das Gesamtvolumen betrug 215 ml.

a) nach 5 Min.

S.-T.-Best.: 4.72 ml 0.1n Jod
T.-Best.: 2.67 " " "
Sulfitabbau : 3.97 " " "
Cyanidabbau : 5.97 " " "
Sulfid: 0.00 " " "

b) nach 24 Stunden bei -78°C

3.62 ml 0.1n Jod
3.47 " " "
4.07 " " "
6.12 " " "
0.00 " " "

Die Auswertung ergab folgendes Bild (% bezogen auf H_2S).

	nach 5 Min.	nach 24 Stunden bei -78°C
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	57.41 mMol, d.s. 37.99%	74.61 mMol, d.s. 49.38%
$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	0.0 " " 0.0 %	40.85 " " 27.04%
$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	54.61 " " 36.14%	25.80 " " 17.07%

(Mittelwert 1.27)

ausserdem:

H_2SO_3	22.15 mMol	1.61 mMol .
-------------------------	------------	-------------

Bei a) waren die Werte für den Sulfit- und Cyanidabbau praktisch gleich:

3.97	5.97
-2.67	-4.72
1.30	1.25

Dies bedeutet aber, dass sich in der Lösung keine Trithionsäure, sondern nur Thioschwefelsäure und Tetrathionsäure befanden. Bei b) betrug der Wert für den Sulfitabbau

4.07	beim Cyanidabbau dagegen	6.12
-3.47		-3.62
0.60		2.50

Nach Abzug der Menge $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (0.60 ml) verblieben $2.50 - 0.60 = 1.90$ ml für Trithionsäure.

Die von der Lösung abfiltrierten Kristalle schmolzen bei ca. -67°C und lösten sich klar in Wasser. Die direkte Titration eines aliquoten Teiles erforderte 10.20 ml 0.1n NaOH. Nach Zugabe von NaHCO_3 wurden 3.45 ml 0.1n AgNO_3 (Halogen n. Mohr) verbraucht. Es handelte sich also um Chlorsulfonsäureätherat.

Ergebnis: Bei grossem Überschuss an ClSO_3H wird die primär gebildete Tetrathionsäure zu Thioschwefelsäure und Trithionsäure abgebaut.

Versuch 46

Zweck: Umsetzung von Natriumtrithionat mit Chlorwasserstoff bei -30°C und Prüfung der Beständigkeit der entstandenen Trithionsäure.

Durchführung: 3 g $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$, welches frei von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ war, wurde mit 100 ml Äther bei -30°C suspendiert, nach 15 Min. mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt und drei Stunden lang gerührt. Die Lösung war klar, der Bodensatz leicht schmierig. Hierauf wurde in einer geschlossenen G 3-Kühlfritte (Abb. 14) abgesaugt und je 5 ml analysiert. Pro 5 ml Probe wurden folgende Mengen 0.1n Jod verbraucht:

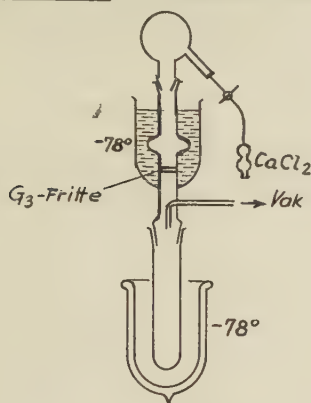


Abb. 14

S.-T.-Best.: 0.05 ml
T.-Best.: 0.05 ml
Cyanidabbau: 0.18 ml
Sulfitabbau: 0.05 ml
Sulfid: 0.00 ml

Nach 48 Stunden Lagern bei -30° wurde ein Teil auf 0°C erwärmt und nach weiteren 10 Stunden analysiert.

	bei -30°C	bei 0°C
S.-T.-Best.:	0.05 ml 0.1n Jod	0.03 ml 0.1n Jod
T.-Best.:	0.05 " " "	0.02 " " "
Cyanidabbau:	0.18 " " "	0.13 " " "
Sulfitabbau:	0.05 " " "	0.02 " " "
Sulfid:	0.00 " " "	0.11 " " "

Eine Woche bei $+20^\circ\text{C}$ gelagert bewirkte eine leicht gelbliche Verfärbung der Lösung. Mit CdCO_3 war Schwefelwasserstoff nachweisbar. Dagegen blieb eine Parallelprobe in der gleichen Zeit bei -30°C praktisch unverändert.

S.-T.-Best.: 0.06 ml 0.1n J_2 Sulfitabbau: 0.04 ml J_2
T.-Best.: 0.04 ml " " Cyanidabbau: 0.16 ml "

Ergebnis: $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ist in Äther nur sehr schwer löslich, bei -30°C einige Tage beständig. Beim Erwärmen auf 0°C wird Schwefelwasserstoff abgespalten.

Versuch 47

Zweck: Darstellung von wasserfreiem Natriumtrithionat aus Natriumthiosulfat und Wasserstoffperoxyd.

Durchführung: 186 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, d.s. 0.75 Mol, wurden in 150 ml Wasser gelöst, auf $+5^\circ\text{C}$ abgekühlt und innerhalb von vier Stunden mit 187 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. Die Temperatur betrug dabei $+5$ bis $+10^\circ\text{C}$. Es schied sich ein kristalliner Niederschlag ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ab; die Reaktionslösung hatte einen pH -Wert von 5.

Nach 12 Stunden wurde vom Niederschlag abgesaugt, das Filtrat auf -15 bis -20°C abgekühlt und auf diese Weise eine weitere Fraktion Natriumsulfat ausgefroren. — Nach nochmaligem Absaugen und Einengen des Filtrates im Vakuum bei 30 bis 40°C auf etwa 100 ml wurde durch zweimaliges Versetzen mit je 150 ml Äthanol das $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ausgefällt, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 34,5 g, d.s. 38,6% (Theorie: 89,32 g).

Zur Gehaltsbestimmung wurden 514,7 mg Salz in 100 ml H_2O gelöst. Der Verbrauch an 0.1n Jod betrug bei

S.-T.-Best.: 0.0 ml pro 10 ml Probe ,
Cyanidabbau: 3.83 ml pro 20 ml Probe ,
Sulfitabbau: 0.0 ml pro 20 ml Probe .

Daraus errechnet sich ein Gehalt von $(3.83 \cdot 5) 23.82 = 455.8$ mg, d.s. 88,6% $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$; der Rest auf 100% bestand aus Natriumsulfat, das durch Oxydation von Natriumthiosulfat mit H_2O_2 entstand.

Ergebnis: Die Darstellung von Natriumtrithionat gelingt in 88,6proz. Ausbeute; das Salz ist frei von Sulfit und Thiosulfat und enthält nur noch Sulfat.

Versuch 48

Zweck: Darstellung von solvathreier Trithionsäure aus $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ und Chlorwasserstoff in Methylenchlorid.

Durchführung: 3 g $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ wurden in 100 ml CH_2Cl_2 bei -78°C suspendiert, mit 10 ml CH_2Cl_2 -HCl-Lösung, wovon 1 ml 3.2 ml 0.1n AgNO_3 verbrauchte, versetzt. Der Chlorwasserstoff bildete mit Methylenchlorid kein Addukt und liess sich im Vakuum bei -30°C restlos abziehen. Nach zwei Stunden Rühren wurde das überschüssige Salz absitzen gelassen und die überstehende Lösung mit einem vorgekühltem Saugfinger (Abb. 15, S. 87) abgezogen oder wie bei Versuch 46 in der Kühlfritte abgesaugt.



Abb. 15

Analyse: Je 10 ml verbrauchten bei der
 S.-T.-Best. 0.0 ml 0.1n Jod, beim
 Sulfitabbau 0.0 ml 0.1n Jod, beim
 Cyanidabbau 0.17 ml 0.1n Jod.

Ein aliquoter Teil der Lösung wurde im Vakuum bei -30°C vom Lösungsmittel befreit. Es verblieb ein bei -78°C dickflüssiges Öl, das in flüssiger Luft glasig erstarrte, kein Halogen enthielt (Beilsteinprobe negativ), mit AgNO_3 die typische Polythionatreaktion und mit NH_3 -Methylenchlorid-Lösung das Ammonsalz der Trithionsäure ergab.

Ergebnis: Trithionsäure ist auch in solfatfreier Form bei -30°C beständig.

Versuch 49

Zweck: Darstellung von wasserfreier Trithionsäure in Aceton.

Durchführung: 3 g $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ wurden bei -78°C in 50 ml Aceton suspendiert, mit 0.5 ml acetonischem Chlorwasserstoff zwei Stunden lang gerührt, mit einer G 3-Fritte filtriert und je 3 ml analysiert.

S.-T.Best.:	0.0	ml	0.1n	Jod	wurde	verbraucht
T.-Best.:	0.0	ml	"	"	"	"
Cyanidabbau:	0.74	ml	"	"	"	"
Sulfitabbau:	0.0	ml	"	"	"	"

Die klare Lösung blieb bei -78°C 5 Tage lang unverändert. 15 ml dieser Lösung mit theoretisch 0.370 mMol, d.s. 717.8 mg, wurden in einer verschliessbaren Wägepipette im Hochvakuum vom Lösungsmittel bei -30°C befreit; es blieben 719.3 mg Öl zurück. $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ bildet also kein "Acetonat".

Ergebnis: Aceton ist als Lösungsmittel bei der Darstellung von Trithionsäure aus deren Salz und Chlorwasserstoff gut geeignet.

Versuch 50

Zweck: Darstellung von chloridfreier wasserfreier Trithionsäure in Aceton.

Durchführung: 100 ml Aceton wurden auf -30°C abgekühlt, mit 6 g feingepulvertem $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ versetzt und 15 Min. gerührt. Hierauf erfolgte Zugabe von 1 ml konz. HCl. Nach einer Stunde Rühren wurde nochmals 1 g Natriumtrithionat zugegeben und 5 Stunden bei -30°C gerührt.

Qualitative Chloridprüfung: In einer kleinen Destillationsapparatur wurde das Aceton abdestilliert und im Destillat Chlorid mit AgNO_3 nachgewiesen.

Quantitative Chloridbestimmung: Die Probe wurde mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure 10 Min. lang gekocht, eventuell filtriert und das Chlorid nach Mohr bestimmt.

Bei obigem Ansatz verbrauchten 3 ml bei der Prüfung auf Chlorid 0.15 ml 0.1n AgNO_3 . — Es wurden deshalb nochmals 3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ dazugegeben und weitere 6 Stunden bei -30°C gerührt. Chlorid war nun nicht mehr nachweisbar. Die in geschlossener Apparatur bei -30°C abgesaugte Lösung verbrauchte pro 6 ml beim Cyanidabbau 0.30 ml 0.1n Jod. S.-T.-Best. und Sulfidabbau blieben negativ.

Ergebnis: Durch Verwendung von überschüssigem Natriumtrithionat ist es möglich, eine chloridfreie Acetonlösung der Trithionsäure herzustellen.

b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit höheren Sulfanen

Versuch 51

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Disulfan mit Chlorsulfonsäure in Äther bei -78°C (Molverhältnis 1:1).

Durchführung: Der Gehalt der Sulfan-Chloroform-Lösung wurde nach Versuch 96 bestimmt. Bei 1 ml der Probe ($+20^\circ$) wurde nach Abbau mit Sulfit für das gebildete Thiosulfat 5.20 ml Jod, für das CdS 10.29 ml 0.1n Jod verbraucht; daraus berechnet sich die Formel des Sulfans zu $\text{H}_2\text{S}_{2.01}$; 1 ml enthielt also 0.5145 mMol H_2S_2 . — 3 ml der ätherischen Chlorsulfonsäure (-50°C) erforderten 1.95 ml 0.1n AgNO_3 , d.s. 0.065 mMol pro ml Lösung.

5.0 ml Sulfanlösung d.s. 2.573 mMol ($+20^\circ\text{C}$) wurden auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 39.58 ml ClSO_3H -Lösung versetzt (d.s. 2.573 mMol). Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug $44.58 - 1.99 = 42.59$ ml (Faktor: 14.197). Nach 12 Stunden wurden je 3 ml analysiert.

- Nach Zugabe überschüssiger Jodlösung und Zurücktitrieren mit Thiosulfat wurden 2.57 ml 0.1n Jod verbraucht.
- Wie a), jedoch in Gegenwart von HCHO wurden 2.01 ml 0.1n Jod verbraucht.
- Der Cyanidabbau erforderte 0.95 ml 0.1n Jod für das CdS und 1.90 ml 0.1n Jod für das Thiosulfat.
- Der Sulfidabbau ergab einen Verbrauch von 0.96 ml für das CdS und 2.87 ml 0.1n Jod für das Thiosulfat.

Auswertung:

Die folgende Tabelle gibt den äquivalenten Jodverbrauch pro 1 Mol Substanz an.

	I_2 -Titrl.	$I_2 + HCHO$	CN^- -Abb.	SO_3^{--} -Abb.	CdS
H_2S_2	2	2	0	1	2
H_2SO_3	2	0	2	0	0
$H_2S_3O_3$	1	1	1	2	0
$H_2S_4O_6$	0	0	1	1	0

Berechnung vom unverbrauchten Disulfan:

$$(0.95 \cdot 14.197) : (2 \cdot 10) = 0.674, \text{ d.s. } 26.21\%.$$

Berechnung der entstandenen $H_2S_3O_3$:

$$[(2.01 - 0.95) \cdot 14.197] : 10 = 1.505 \text{ mMol, d.s. } 58.49\% \text{ (bezogen auf } H_2S_2 \text{)}.$$

Berechnung der entstandenen Tetrathionsäure:

a) Aus Sulfitabbau.

$$[(2.87 - 0.47 - 2.12) \cdot 14.197] : 10 = 0.398 \text{ mMol, d.s. } 15.47\%.$$

$$(H_2S_2) (H_2S_3O_3)$$

b) Aus Cyanidabbau.

$$(1.90 - 0.56 - 1.06) \cdot 14.197 = 0.397 \text{ mMol, d.s. } 15.42\%.$$

$$(H_2SO_3) (H_2S_3O_3)$$

Berechnung des vorhandenen Schwefeldioxyd:

$$[(2.57 - 2.01) \cdot 14.197] : (2 \cdot 10) = 0.397 \text{ mMol.}$$

Ergebnis: Aus Disulfan setzt sich mit Chlorsulfonsäure unter Bildung von Disulfanmonosulfonsäure und Disulfandisulfonsäure um. Das SO_2 war einerseits bereits in der Chlorsulfonsäurelösung enthalten (Einwirkung von $ClSO_3H$ auf das Lösungsmittel), andererseits entstand es durch Reduktion von $ClSO_3H$ mit H_2S_2 .

Versuch 52

Zweck: Umsetzung von Disulfan mit Chlorsulfonsäure in Äther bei $-78^\circ C$ im Molverhältnis 1:2.

Durchführung: Die Arbeitsweise und die Konzentration der Lösungen war die gleiche wie bei Versuch 51.

2.5 ml Sulfanlösung, d.s. 1.286 mMol, und 39.58 ml ClSO_3H -Lösung, d.s. 2.573 mMol, wurden bei -78°C zur Reaktion gebracht. Das reduzierte Volumen berechnete sich zu $42.08 - 1.69 = 40.39$ ml (Faktor: 13.463 pro 3 ml). Je 3 ml wurden analysiert.

- a) Bei der direkten Titration wurden 0.26 ml 0.1n Jod verbraucht. Sulfid war keines mehr vorhanden.
- b) Wie a), jedoch in Gegenwart von HCHO , wurden 0.17 ml 0.1n Jod verbraucht.
- c) Der Sulfitabbau erforderte 1.13 ml 0.1n Jod.
- d) Beim Cyanidabbau wurden 1.04 ml 0.1n Jod verbraucht.

Auswertung:

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$: $(0.17 \cdot 13.463) : 10 = 0.229$ mMol, d.s. 17.8%.

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$: a) Aus Cyanidabbau berechnet.

$$\frac{[(1.04 - 0.26) \cdot 13.463] : 10}{(\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3 + \text{SO}_2)} = 1.05 \text{ mMol, d.s. 81.7\%}$$

b) Aus Sulfitabbau berechnet.

$$1.13 - 0.34 = 0.79, \text{ d.s. insgesamt 1.06 mMol entsprechend 82.43\%}$$

$(\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3)$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Disulfan mit Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1:2 bildet sich vornehmlich Tetrathionsäure, daneben auch etwas Disulfanmonosulfonsäure.

Versuch 53

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Trisulfan mit Chlorsulfonsäure in Äther bei -78°C (Molverhältnis 1:1).

Durchführung: Die Gehaltsbestimmung der ätherischen, mit HCl stabilisierten H_2S_3 -Lösung ($+20^\circ\text{C}$) erfolgte durch Sulfitabbau nach Versuch 96.

1 ml der Probe verbrauchte für das CdS 5.50 ml 0.1n Jod, für das Thiosulfat 5.35 ml 0.1n Jod, das entsprach 0.275 mMol $\text{H}_2\text{S}_{2.95}$.

10 ml H_2S_3 -Lösung ($= 2.75$ mMol) von 20°C wurden auf -78°C abgekühlt und mit 25 ml ($= 2.75$ mMol) -50°C kalter ClSO_3H -Lösung versetzt. Die klare Lösung wurde bei -78°C gelagert und je 3 ml nach 20 Stunden analysiert.

- a) Zu überschüssiger Jodlösung eingetragen betrug der Verbrauch nach dem Zurücktitrieren mit Thiosulfat 4.15 ml.
- b) Wie a), jedoch in Gegenwart von HCHO , erforderte 4.13 ml 0.1n Jod.
- c) Die Probe wurde mit 30 ml 4proz. Na_2SO_3 -Lösung abgebaut, nach 10 Min.

nach Verschwinden der gelblichen Farbe mit CdCO_3 versetzt und filtriert. Das CdS erforderte 0.63 ml 0.1n Jod, das entstandene Thiosulfat nach Zusatz von HCHO und Eisessig im Filtrat 6.85 ml 0.1n Jod.

- d) Die Probe wurde zu 5 ml 10proz. wässrigem Natriumcyanid, verdünnt mit 10 ml Wasser, gebracht, nach 10 Min. mit CdCO_3 versetzt und filtriert. Das CdS verbrauchte 0.64 ml 0.1n Jod, das entstandene Thiosulfat 2.21 ml 0.1n Jod.

Auswertung: Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 32.92 ml (Faktor: 10.97 für 3 ml Probe).

$$\text{H}_2\text{S}_3 : (0.63 \cdot 10.97) : (2 \cdot 10) = 0.346 \text{ mMol, d.s. } 12.58\%.$$

$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$: Da der vom Lösungsmittel bei -30°C befreite Rückstand kein Chlorid enthielt, hatte sich also die gesamte Chlorsulfonsäure umgesetzt. Dies bedeutete aber, dass sich genau so viel Trisulfandisulfonsäure gebildet hatte, wie H_2S_3 zurückgewonnen wurde, d.s. also 0.346 mMol oder 12.58%.

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$: Die Menge ergab sich aus der noch fehlenden Menge H_2S_3 bis zur Theorie, also
 $2.75 - (0.346 + 0.346) = 2.058 \text{ mMol, d.s. } 74.84\% \text{ bezogen auf } \text{H}_2\text{S}_3.$

Zur Überprüfung der Resultate wurden die beim Sulfit- und Cyanidabbau theoretisch entstehenden Mengen Thioschwefelsäure aus obigen Werten berechnet und mit den erhaltenen verglichen. Dies war erforderlich, da die Werte der direkten Titration, bedingt durch teilweise Zersetzung und Nebenreaktionen während der Analyse, zu keinen vernünftigen Ergebnissen führten.

Der theoretische Verbrauch an Äquivalenten Jod pro 1 Mol betrug bei

	J_2 -Titrl.	$\text{J}_2 + \text{HCHO}$	CN^- -Abb.	SO_3^{--} -Abb.	CdS
H_2S_3	2	2	0	2	2
H_2SO_3	2	0	2	0	0
$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$	1	1	1	3	0
$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$	0	0	1	2	0

Cyanidabbau aus obigen Analysenzahlen berechnet:

$$0.32 + 1.88 = 2.20 \text{ ml für 3 ml Probe, was mit den gefundenen } (\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6) \text{ } (\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3)$$

2.21 ml gut übereinstimmte.

Sulfitabbau aus obigen Analysenzahlen berechnet:

0.63 + 0.63 + 5.64 = 6.90 ml 0.1n Jod; gefunden wurde ein
(H₂S₃) (H₂S₅O₆) (H₂S₄O₃)

Verbrauch von 6.81 ml 0.1n Jod.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trisulfan mit Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1:1 bildet sich neben viel Trisulfanmonosulfonsäure auch Pentathionsäure.

Versuch 54

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Trisulfan mit Chlorsulfonsäure in Äther bei -78°C und einem Molverhältnis von 1:2.

Durchführung: 1 ml der ätherischen, mit HCl stabilisierten Trisulfanlösung (+20°C) wurde mit Sulfit abgebaut; nach dem Filtrieren verbrauchte das CdS 2.28 ml, das gebildete Thiosulfat 2.21 ml 0.1n Jod (H₂S_{2.94}). — Die Chlorsulfonsäurelösung enthielt 0.137 mMol ClSO₃H.

24 ml H₂S₃-Lösung von +20°C (= 2.736 mMol) wurden auf -78°C abgekühlt, mit 40 ml -50°C kalter Chlorsulfonsäurelösung (= 5.48 mMol) versetzt und bei -78°C gelagert. Je 2 ml der Probe wurden analysiert. — Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 64.0 - 4.28 = 59.72 ml, der Umrechnungsfaktor auf die Gesamtmenge 29.86 2 ml.

	nach 0.5 Min.	2 Std.	20 Std.
Direkter J ₂ -Verbr.	0.29	0.28	0.20
J ₂ in Ggw. von HCHO	0.14	0.15	0.12
Cyanidabbau	1.01	1.01	1.00
Sulfitabbau	1.86	2.07	1.95
CdS	0.02	0.00	0.00

Auswertung: Wie aus der Tabelle ersichtlich befindet sich nur nach 0.5 Min. noch eine geringe Menge H₂S₃ in der Lösung. Die Analyse bereitete deshalb keine Schwierigkeiten.

1.) Nach 0.5 Minuten:

H₂S₄O₃ : (0.14 · 29.86) : 10 = 0.418 mMol, d.s. 15.28%
bezogen auf H₂S₃.

H₂S₅O₆ : [(1.01 - 0.29) · 29.86] : 10 = 2.150 mMol, d.s. 78.58%.
(Cyanidabbau)

2.) Nach 2 Stunden:

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$: 0.448 mMol, d.s. 16.37%.

$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$: 2.180 mMol, d.s. 79.68% (Cyanidabbau).

3.) Nach 20 Stunden:

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$: 0.358 mMol, d.s. 13.10%.

$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$: 2.39 mMol, d.s. 87.35% (Cyanidabbau).

Aus dem Sulfitabbau ergibt sich:

$$\{[1.98 - (3 \cdot 0.12)] \cdot 29.86\} : (2 \cdot 10) = 2.42 \text{ mMol, d.s. 88.5\%}$$

Man kann auch die Menge $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ direkt aus dem Sulfit- und Cyanidabbau (abzüglich Sulfit) errechnen.

$$\begin{array}{rcl} x + y & = & 0.92 \quad (\text{Cyanidabbau: } 1.00 - (0.20 - 0.12) = 0.92) \\ 3x + 2y & = & 1.95 \quad (\text{Sulfitabbau}) \end{array}$$

$$x = 0.11 / 2 \text{ ml, d.s. 0.328 mMol oder 12.0 \% } \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_3,$$

$$y = 0.81 / 2 \text{ ml, d.s. 2.42 mMol oder 88.45 \% } \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6.$$

Die Werte stimmen in Anbetracht des grossen Umrechnungsfaktors gut überein.

Ergebnis: Bei der Einwirkung von Trisulfan auf Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1:2 in Äther bei -78°C entsteht neben sehr viel Pentathionsäure auch etwas Trisulfanmonosulfonsäure.

2. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfansulfonsäuren

Versuch 55

Zweck: Untersuchung der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Thioschwefelsäure in Äther bei -78°C .

Durchführung: Die ätherische $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurde durch Einwirkung von Chlorschwefelwasserstoff auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bei -78°C gewonnen; 1 ml enthält 0.0075 mMol Thioschwefelsäure. 30 ml $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (-78°C) mit insgesamt 0.225 mMol $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden bei -78°C mit 1.83 ml ätherischer ClSO_3H -Lösung versetzt (1 ml enthält 0.123 mMol ClSO_3H). Nach einiger Zeit schieden sich am Fallboden ölige Tröpfchen ab. Nach Erwärmen und Homogenisieren bei -50°C wurden je 3 ml titriert. — Das auf -50°C reduzierte Volumen betrug $31.8 + 1.05 = 32.85 \text{ ml}$ (Faktor: 10.95).

- Bei der direkten Titration wurden 1.01 ml 0.01n Jod verbraucht.
- In Gegenwart von HCHO 1.00 ml 0.01n Jod.
- Der Sulfitabbau erforderte 1.02 ml 0.01n Jod.
- Der Cyanidabbau erforderte 2.13 ml 0.01n Jod.

Auswertung:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 : (1.00 \cdot 10.95) : 100 = 0.11 \text{ mMol, d.s. } 48.9\%$.

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 : [(2.13 - 1.01) 10.95] : 100 = 0.123 \text{ mMol, d.s. } 54.7\%$.

Das nach einem Tag abgeschiedene Öl wurde von der überstehenden Lösung befreit, in frischen Äther aufgenommen; es wurde weder bei der direkten Titration, noch beim Sulfitabbau Jod verbraucht, nur beim Cyanidabbau. Es handelte sich danach um Trithionsäure.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Thioschwefelsäure in Äther bei -78°C bildet sich unter den gegebenen Bedingungen 54.7% $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$.

Versuch 56

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Disulfanmonosulfonsäure in Äther bei -78°C (Molverhältnis 1:1).

Durchführung: a) Herstellung der $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$ -Lösung. 10 ml ätherische Disulfanlösung mit insgesamt 4.64 mMol H_2S_2 wurden von $+20^\circ$ auf -78°C abgekühlt, mit 13.10 ml SO_3 -Frigenlösung, d.s. 5.21 mMol, vorsichtig unter Feuchtigkeitsausschluss versetzt und bei -78°C gelagert. Die Lösung enthielt kein freies Disulfan, was qualitativ mit AgNO_3 in ammoniakalischer Lösung nachgewiesen wurde.

b) Die gesamte Menge der Lösung von Disulfanmonosulfonsäure in Äther wurde bei -78°C mit 33.94 ml ätherischer Chlorsulfonsäure (-50°C , 4.65 mMol) versetzt und bei -78°C gelagert. Das reduzierte Volumen betrug 54.10 ml (Umrechnungsfaktor für Gesamtvolumen: 18.033 3 ml). Je 3 ml wurden analysiert.

1. Bei der direkten Titration wurden 2.75 ml 0.1n Jod verbraucht.
2. Wie 1, jedoch in Gegenwart von HCHO wurden 1.69 ml 0.1n Jod verbraucht.
3. CdS konnte keines isoliert werden; es war also kein freies Sulfan vorhanden.
4. Der Cyanidabbau erforderte in Gegenwart von HCHO 2.49 ml 0.1n Jod.
5. Der Sulfitabbau erforderte 4.08 ml 0.1n Jod.

Berechnung: Die Menge der gebildeten $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ bzw. des unverbrauchten $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$ wurde aus Cyanid- und Sulfitabbau berechnet; dabei bedeutet x der Anteil ml 0.1n Jod, der für das beim Abbau von $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_3$ entstehende Thiosulfat verbraucht wurde, y die Menge ml 0.1n Jod, die für das aus $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ entstandene Thiosulfat erforderlich war.

$$\begin{aligned}x + y &= 2.48 \quad (\text{Cyanidabbau}) \\2x + y &= 4.08 \quad (\text{Sulfitabbau})\end{aligned}$$

$$x = 1.60 \text{ ml, d.s. insgesamt } 2.89 \text{ mMol oder } 62.1\% \text{ H}_2\text{S}_3\text{O}_3 \text{ unverbraucht.}$$

$$y = 0.88 \text{ ml, d.s. insgesamt } 1.59 \text{ mMol oder } 34.2\% \text{ gebildete H}_2\text{S}_4\text{O}_6.$$

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Disulfanmonosulfonsäure bildet sich Tetrathionsäure in einer Ausbeute von 34,2%.

3. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Sulfiden

Versuch 57

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Triäthylammoniumsulfid mit Chlorsulfonsäure im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: In 25 ml Methylenchlorid wurde 1 ml Triäthylamin gelöst; 1 ml der Lösung enthielt 0.288 mMol $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. 1 ml der verwendeten H_2S -Methylenchlorid-Lösung enthielt 0.3025 mMol Schwefelwasserstoff, 1 ml der Methylenchlorid-Chlorsulfonsäurelösung 0.261 mMol ClSO_3H .

10 ml der H_2S -Lösung wurden auf -78°C abgekühlt ($= 3.025 \text{ mMol}$), mit 21.0 ml Aminlösung ($= 6.048 \text{ mMol}$) versetzt; es fielen sofort weisse Flöckchen aus, die nach W. PETERS⁶⁷ Triäthylammoniumsulfid sind. Bei Zugabe von 11.6 ml ClSO_3H -Lösung verschwand sofort der Niederschlag. Je 5 ml des homogenen Reaktionsgemisches ergab:

- a) bei der S.-T.-Best. einen Verbrauch von 1.18 ml 0.1n Jod,
- b) bei der T.-Best. einen Verbrauch von 1.15 ml 0.1n Jod,
- c) beim Cyanidabbau einen Verbrauch von 1.39 ml 0.1n Jod und
- d) bei der Bestimmung des freien H_2S einen Verbrauch von 4.42 ml 0.1n Jod.

Die Umsetzung — auf H_2S bezogen — betrug 29.2% $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 5.3% $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$; 56.2% Schwefelwasserstoff wurden zurückgewonnen. (Red. Volumen: 38.47 ml; Faktor: 7.69/5 ml).

Ergebnis: Die Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Triäthylammoniumsulfid bietet keinen Vorteil gegenüber H_2S ; auch hier bildet sich neben Thioschwefelsäure Trithionsäure; die Gesamtausbeute ist wesentlich geringer.

Versuch 58

Zweck: Prüfung der Umsetzung von ClSO_3H mit Silbersulfid bei -78°C in Äther.

Durchführung: 2.48 g Ag_2S (= 10 mMol) wurden in 50 ml Äther bei -78°C suspendiert, dazu 2.32 g -78°C kalte ClSO_3H zugetropft, d.s. 20 mMol, und 8 Stunden lang gerührt. Nach Absaugen des Niederschlages, der aus AgSCN und AgCl bestand, wurden je 3 ml in verdünnten NH_4OH aufgenommen und titriert.

- 1.) Nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure verbrauchte die Probe 4.70 ml 0.1n Jod.
- 2.) Wie 1.), jedoch in Gegenwart von HCHO , erforderte einen Jodverbrauch von 1.12 ml 0.1n Lösung.
- 3.) Der Sulfitabbau benötigte 1.82 ml 0.1n Jod.
- 4.) Der Cyanidabbau erforderte 5.0 ml 0.1n Jod

Die Lösung zeigte mit AgNO_3 eine starke Polythionatreaktion.

Ergebnis: Bei der Einwirkung von Silbersulfid auf Chlorsulfonsäure entsteht neben Thioschwefelsäure auch Trithionsäure und höhere Polythionsäuren.

4. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Thiosulfat

Versuch 59

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Natriumthiosulfat bei -78°C ohne Lösungsmittel.

Durchführung: 3 ml ClSO_3H wurden bei -78°C mit 3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in kleinen Anteilen versetzt. Unter stürmischer HCl - und SO_2 -Entwicklung erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem dicken, leicht gelblichen Brei. — Nach Aufnahme in 30 ml -78°C kalten Äther wurde von der kristallinen Substanz bei dieser Temperatur abgesaugt und je 2 ml der klaren Lösung analysiert.

- 1.) Nach Aufnahme in verdünntes Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure verbrauchte die Probe 2.60 ml 0.1n Jod.
- 2.) Wie 1.), jedoch in Gegenwart von HCHO , wurden 0.21 ml 0.1n Jod verbraucht.
- 3.) Der Sulfitabbau erforderte 0.25 ml 0.1n Jod.
- 4.) Der Cyanidabbau erforderte 2.94 ml 0.1n Jod.
- 5.) Bei der Chloridbestimmung nach Mohr wurden 8.61 ml 0.1n AgNO_3 verbraucht.

Das Salz enthielt qualitativ viel Sulfat und Chlorid sowie etwas Schwefel; es löste sich in Wasser klar; gleiche Mengen der Lösung verbrauchte 17.9 ml 0.1n NaOH und 6.5 ml 0.1n AgNO_3 , 0.51 ml 0.1n Jod und in Gegenwart von HCHO 0.40 ml 0.1n Jod.

Ergebnis: Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Natriumthiosulfat bei -78°C bildet sich HCl , SO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$. Das nach Aufnahme in Äther zurückbleibende Salz besteht aus Chlorsulfonsäureätherat, HCl -Ätherat, wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 und Schwefel.

Versuch 60

Zweck: Prüfung der Einwirkung von Chlorsulfonsäure in Äther auf Natriumthiosulfat bei -78°C .

Durchführung: 1.0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden fein gepulvert, in 50 ml trockenen Äther suspendiert und auf -78°C abgekühlt, hierauf nach 15 Minuten mit 40 ml ätherischer Chlorsulfonsäure (-50°C ; 1 ml verbrauchte 1.13 ml 0.1n AgNO_3) versetzt und weitere 4 Std. gerührt. Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 82.6 ml (Faktor: 27.53/3 ml). Nach dem Absaugen wurde analysiert.

- 1.) 3 ml wurden im Vakuum vom Äther befreit, in NaHCO_3 aufgenommen und nach Mohr titriert; es waren dabei 0.19 ml 0.1n AgNO_3 erforderlich, d.s. auf den Gesamtansatz berechnet 0.523 mMol ClSO_3H nicht umgesetzt gegenüber 4.52 mMol eingesetzter Chlorsulfonsäure.
- 2.) 3 ml, in verdünntem Ammoniak aufgenommen, verbrauchten nach Ansäuern mit verdünnter Essigsäure 0.10 ml 0.1n Jod.
- 3.) Wie 2.), jedoch in Gegenwart von HCHO , wurde kein Jod verbraucht.
- 4.) Beim Sulfitabbau wurde ebenfalls kein Jod verbraucht.
- 5.) Der Cyanidabbau erforderte 0.26 ml 0.1n Jod, abzüglich 0.10 ml für Sulfit verblieben 0.16 ml, d.s. 0.441 mMol gesamt oder 9.76% bezogen auf die eingesetzte ClSO_3H .

Das abfiltrierte und mit reinem Äther gewaschene Salz wurde in Wasser gelöst und wie üblich untersucht; es bestand aus 99.2% reinem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und war frei von Polythionsäuren. Der Waschäther enthielt nur Chlorsulfonsäureätherat.

Ergebnis: Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Natriumthiosulfat bildet sich Trithionsäure.

5. Thiolyse von Chlorsulfonsäure mit Alkyl- und Arylderivaten des Schwefelwasserstoffs

- a) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Mercaptan

Versuch 61

Zweck: Prüfung der Umsetzung von n-Butylmercaptan mit Chlorsulfonsäure in Äther bei -78°C .

Durchführung: In 30 ml Äther wurden 270.6 mg, d.s. 0.314 ml n-Butylmercaptan (3.0 mMol) gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 30.0 ml -50°C kalter ätherischer Chlorsulfonsäure (2.97 mMol) versetzt, wovon 1 ml 0.99 ml 0.1n AgNO_3 verbrauchte. Je 3 ml wurden analysiert.

- 1.) Nach Aufnahme in vorgelegte Jodlösung und Zurücktitrieren mit Thiosulfat betrug der Verbrauch an 0.1n Jod , 1.28 ml.
- 2.) Wie 1.), jedoch in Gegenwart von HCHO , wurden 0.75 ml 0.1n Jod verbraucht.
- 3.) Die Probe, von Äther im Vakuum bei -30°C befreit, verbrauchte 0.74 ml 0.1n AgNO_3 .
- 4.) Wie 3.), jedoch ohne den Äther zuvor abzudestillieren, wurden 2.80 ml 0.1n AgNO_3 verbraucht.

Auswertung: Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 55.35 ml (Faktor: $18.45/3$ ml). — Aus 2.) und 3.) ergab sich, dass insgesamt 1.384 mMol n-Butylmercaptan und 1.365 mMol ClSO_3H zurückgewonnen wurden, d.s. 46.13 bzw. 45.95%. Der daraus sich als Mittelwert errechnete prozentuale Umsatz betrug 54.0%.

Ergebnis: n-Butylmercaptan setzt sich bei -78°C in 54.0proz. Ausbeute zu n-Butylthioschwefelsäure um.

Versuch 62

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Thiophenol mit Chlorsulfonsäure in Äther bei -78°C .

Durchführung: In 30 ml Äther wurden 327 mg, d.s. 0.303 ml Thiophenol (= 2.968 mMol) gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 30 ml -50°C kalter ätherischer Chlorsulfonsäure versetzt (1 ml davon enthielt 0.099 mMol ClSO_3H , also insgesamt 2.97 mMol). Je 3 ml wurden titriert.

- 1.) In überschüssiger 0.1n Jodlösung aufgenommen verbrauchte die Probe 0.70 ml.
- 2.) Wie 1.), jedoch in Gegenwart von HCHO , wurden 0.70 ml 0.1n Jod verbraucht.
- 3.) Nach Abziehen des Äthers im Vakuum bei -30°C und Aufnehmen in Wasser erforderte die Chloridbestimmung nach Mohr 0.71 ml 0.1n AgNO_3 .

Das Gesamtvolumen betrug 55.35 ml (Faktor: $18.45/3$ ml). Aus 2.) berechnete sich ein Gesamtumsatz von 1.292 mMol, d.s. 42.6% bezogen auf Thiophenol.

Ergebnis: Chlorsulfonsäure wird von Thiophenol in 42.6proz. Ausbeute zur S-Phenylthioschwefelsäure thiolysiert.

b) Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Dialkylsulfid

Versuch 63

Zweck: Prüfung der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Diäthylsulfid in Frigen bei -78°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: 1.8 g, d.s. 2.15 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ entsprechend 20 mMol wurden in 20 ml Frigen gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 2.33 g (= 1.23 ml) ClSO_3H (-78°C kalt, 20 mMol) versetzt. Es trat sofort heftige HCl -Abspaltung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei 20°C verblieb ein weißer, kristalliner Rückstand. Die Ausbeute betrug 3.72 g, d.s. 99.2%. Die Substanz schmilzt bei 33 bis 35°C .

Hierauf wurde wieder in 20 ml Frigen gelöst, mit der gleichen Menge Chlorsulfonsäure bei -78°C versetzt; es trat wiederum HCl -Abspaltung ein. Die nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei 20°C verbleibenden Kristalle schmelzen bei 42 bis 43°C .

Beide Addukte waren mit denen aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ und SO_3 gewonnenen Produkte identisch und gaben keine Schmelzpunktdepression.

Ergebnis: Diäthylsulfid bildet mit Chlorsulfonsäure unter Chlorwasserstoffabspaltung ebenso wie mit Schwefeltrioxyd die Addukte $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{SO}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot 2\text{SO}_3$.

Versuch 64

Zweck: Darstellung von N-Pyridinsulfonsäure aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{SO}_3$ und Pyridin.

Durchführung: Das nach Versuch 5 oder 6 aus Diäthylsulfid und Schwefeltrioxyd im Molverhältnis 1:1 erhaltene Addukt wurde bei $+20^{\circ}\text{C}$ mit überschüssigem Pyridin versetzt; dabei trat sofort Abscheidung eines weißen Niederschlages ein. Nach Waschen mit CCl_4 oder Frigen und Trocknen im Vakuum (1 Torr) bei 20°C schmolz die Verbindung bei 170 bis 172°C . Der Mischschmelzpunkt mit N-Pyridinsulfonsäure, bereitet nach der von P. BAUMGARTEN²⁴ angegebenen Vorschrift aus Pyridin und SO_3 , gab keine Depression.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{SO}_3$ mit Pyridin entsteht N-Pyridinsulfonsäure.

III. Thiolyse von Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Versuch 65

Zweck: Untersuchung der Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C (Molverhältnis 1:1).

Durchführung: 3 ml der verwendeten ätherischen H_2S -Lösung verbrauchten 19.45 ml 0.1n Jod, d.s. 0.324 mMol pro 1 ml Lösung.

1.74 g, d.i. 1.0 ml, zweimal über $\text{KF} \cdot \text{HF}$ destillierte reine Fluorsulfonsäure wurden in 44 ml -78°C kalten Äther gelöst. 1 ml der Lösung enthielt danach 0.3955 mMol FSO_3H .

12.2 ml H_2S -Lösung ($+20^\circ\text{C}$; 3.953 mMol) wurden auf -78°C abgekühlt und mit 10 ml der -78°C kalten FSO_3H versetzt (3.955 mMol). Das reduzierte Volumen betrug dabei 20.74 ml (Faktor: 6.91/3 ml). — Nach 20 Stunden wurden je 3 ml analysiert.

1.) S.-T.-Best.: 6.30 ml 0.1n Jod wurden verbraucht.

2.) T.-Best.: 4.10 ml 0.1n Jod wurden verbraucht, d.s. insgesamt 2.83 mMol, was einer Ausbeute von 71.6% bezogen auf den eingesetzten H_2S entsprach.

3.) Sulfitabbau: Es waren 4.11 ml 0.1n Jod erforderlich.

4.) Cyanidabbau: 6.28 ml 0.1n Jod waren erforderlich.

5.) CdS von 2.): Die benötigte Menge Jod betrug 3.11 ml, d.s. insgesamt 1.075 mMol oder 27.2% H_2S zurückgewonnen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit H_2S im Molverhältnis 1:1 bilden sich nach 20 Stunden 71.6% Thioschwefelsäure; Trithionsäure ist nicht vorzufinden.

Versuch 66

Zweck: Prüfung der Umsetzung von überschüssiger Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C im Molverhältnis 2:1.

Durchführung: Die Konzentrationen und die Arbeitsweise war die gleiche wie bei Versuch 65 — Eingesetzt wurden: 12.2 ml H_2S -Lösung (= 3.953 mMol) und 20 ml FSO_3H -Lösung (7.91 mMol). Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 30.74 ml (Faktor: 10.25/3 ml). Je 3 ml wurden nach 20 Stunden analysiert.

1.) S.-T.-Best. : 4.48 ml 0.1n Jod waren erforderlich.

2.) T.-Best. : 3.40 ml " " " "
d.s. danach insgesamt 3.49 mMol oder 88.3%.

3.) Sulfitabbau : 3.41 ml 0.1n Jod wurden verbraucht.

4.) Cyanidabbau : 4.48 ml 0.1n " " "

5.) CdS : 0.00 ml 0.1n " " "

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff im Molverhältnis 2:1 bildet sich ebenfalls Thioschwefelsäure, jedoch keine Trithionsäure. Fluorsulfonsäure greift auch bei -78°C allmählich den Äther an; deshalb wurde kein 100proz. Umsatz festgestellt, obwohl kein H_2S mehr vorhanden war.

IV. Thiolyse von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Versuch 67

Zweck: Prüfung der Umsetzung von HBr mit SO_3 in flüssigem Schwefeldioxyd bei -35°C .

Durchführung: Schwefeldioxyd wurde mit konz. Schwefelsäure getrocknet, in eine Falle einkondensiert und bei -35°C in 30 ml des Lösungsmittels 35 Tropfen SO_3 eindestilliert, das sich klar löste. Der Aufbau der Apparatur ist in Abb. 16 skizziert.

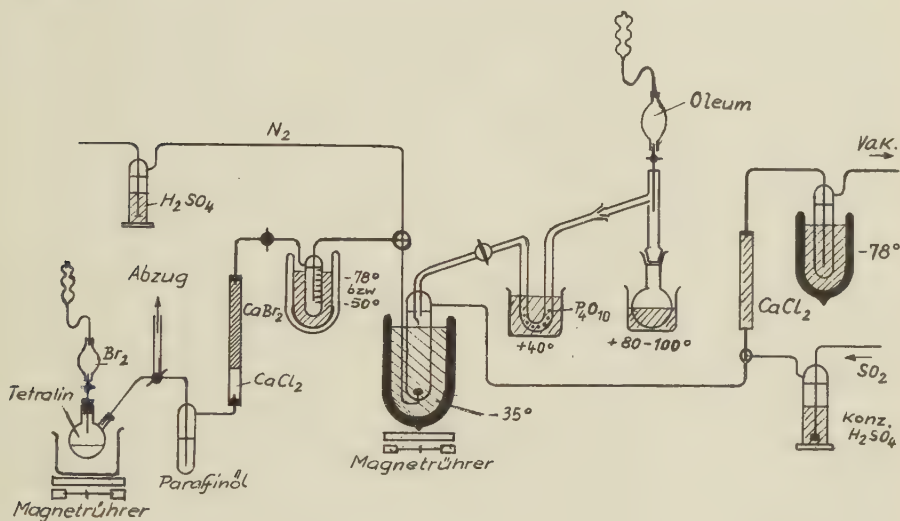


Abb. 16

Hierauf wurden 7 ml wasserfreier Bromwasserstoff langsam verdampft und in die SO_3 -Lösung bis zur Sättigung eingeleitet. Es trat nur eine leichte rötliche Verfärbung auf. — Nach Abziehen des HBr -Überschusses sowie des Schwefeldioxyd im Vakuum bei 11 Torr unterhalb -35°C hinterblieb eine nur leicht gelblich gefärbte kristalline Substanz, die bei -8 bis -6°C (korr.) im geschlossenen Röhrchen schmolz. Die Verbindung zersetzte sich sofort an der Luft unter Braunrotfärbung und SO_2 -Entwicklung; Schwefelsäure verblieb als Rückstand.

- a) Ein aliquoter Teil wurde in Wasser aufgenommen, worin sich die Probe unter Zischen löste. Je 10 ml der wässrigen Lösung verbrauchten 5.32 ml 0.1n AgNO_3 bzw. 15.72 ml 0.1n NaOH; daraus berechnet sich ein Verhältnis von Bromid zu Gesamtsäure wie 1:2.95.
- b) 167.3 mg der Substanz, in vorgelegte 0.1n NaOH eingewogen, verbrauchten nach Zurücktitrieren mit 0.1n H_2SO_4 30.10 ml 0.1n NaOH.
- c) Hierauf wurde in der gleichen Lösung das Halogen nach Volhard bestimmt, wobei 9.95 ml 0.1n AgNO_3 erforderlich waren (Verhältnis: 3.03:1.0).
- d) Aus b) berechnet sich ein Gehalt von 161.52 mg, d.s. 96.55%, aus c) ein Gehalt von 160.2 mg, d.s. 95.75%.
- e) 148.1 mg wurden in Wasser aufgenommen, auf 100 ml verdünnt und je 20 ml titriert; es wurden bei der direkten Jodtitration 0.12 ml 0.1n Lösung, in Gegenwart von HCHO dagegen nur 0.01 ml verbraucht. Die Substanz enthielt also nur Spuren Sulfid.
- f) Die Verbindung löst sich in -50°C kalten Äther; beim Abkühlen auf -78°C kristallisiert sie teilweise, vermutlich als Ätherat, aus. ClSO_3H zeigt qualitativ gleiches Verhalten.
- g) Kaliumjodid-Stärke wurde nicht gebläut; es war also kein freies Brom vorhanden.
- h) Beim Erwärmen in geschlossener Apparatur bis auf Zimmertemperatur entwickelten sich dicke braune Dämpfe, die nach Ausfrieren als Brom, Bromwasserstoff und Schwefeldioxyd identifiziert werden konnten; der Rückstand bestand aus konz. Schwefelsäure.

Ergebnis: Bei der Reaktion von SO_3 mit HBr in flüssigem SO_2 entsteht Bromsulfonsäure. Die Eigenschaften der neuen Verbindung werden beschrieben.

Versuch 68

Zweck: Untersuchung der Umsetzung von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: Ein aliquoter Teil BrSO_3H wurde in -78°C kaltem Äther gelöst, wovon 1 ml bei -50°C 0.84 ml 0.1n AgNO_3 verbrauchte. 1 ml der H_2S -Lösung erforderte bei $+20^\circ\text{C}$ 7.23 ml 0.1n Jod.

10 ml ätherische H_2S Lösung wurden auf -78°C abgekühlt (= 3.615 mmol), mit 43.04 ml BrSO_3H -Lösung (-50°C ; 3.615 mmol) versetzt und bei -78°C gelagert. Das auf diese Temperatur reduzierte Volumen betrug 50.34 ml (Faktor: 16.78 pro 3 ml). Je 3 ml wurden analysiert.

- 1.) S.-T.-Best. : 1.42 ml 0.1n Jod wurden verbraucht.
- 2.) T.-Best. : 1.26 ml " " " "
- 3.) CdS von 2.) : 0.52 ml " " " "
- 4.) Sulfidabbau : 1.33 ml " " " "
- 5.) Cyanidabbau : 1.79 ml " " " "

Berechnung: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2.114 \text{ mMol}$, d.s. 58.5 % bez. auf BrSO_3H .
 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6 \cdot 1.007 \text{ mMol}$, d.s. 27.9 % " " "
 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 0.235 \text{ mMol}$, d.s. 6.5 % " " "

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C bildet sich vor allem Thioschwefelsäure, daneben aber auch Tri-thionsäure und Tetrathionsäure.

Versuch 69

Zweck: Untersuchung der Reaktion von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Methylenchlorid bei -78°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: 1 ml der leicht rötlichen Lösung von BrSO_3H in CH_2Cl_2 enthielt bei -50°C 0.25 mMol Substanz, 1 ml der H_2S -Methylenchlorid-Lösung bei -78°C 0.67 mMol Schwefelwasserstoff.

10 ml -78°C kalte H_2S -Lösung (= 6.70 mMol) wurden mit 27.35 ml Bromsul-fonsäure (-50°C ; 6.70 mMol) versetzt und je 3 ml titriert. Das auf -78°C reduzier-te Volumen betrug 36.39 ml (Faktor: 12.13/3 ml).

- | | | | | |
|------------------|-----------|----------|--------|-------------|
| 1.) S.-T.-Best. | : 3.00 ml | 0.1n Jod | wurden | verbraucht. |
| 2.) T.-Best. | : 0.77 ml | " " | " " | " " |
| 3.) CdS von 1.) | : 7.65 ml | " " | " " | " " |
| 4.) Cyanidabbau: | 5.14 ml | " " | " " | " " |
| 5.) Sulfitabbau | : 2.93 ml | " " | " " | " " |

Auswertung: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 0.934 mMol, d.s. 13.9 % bez. auf BrSO_3H .
 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$: 2.608 mMol, d.s. 77.9 % " " "
(Mittelwert von Cyanid- und Sulfitabbau)

Die Methylenchloridlösung enthielt freies Brom.

Ergebnis: Bei der Thiolyse von Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in Methylenchlorid entsteht neben Thioschwefelsäure durch Oxydation mit Brom Tetrathionsäure.

V. Thiolyse von Rhodansulfonsäure mit Schwefelwasserstoff

Versuch 70

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Silberrhodanid bei -78°C in Äther.

Durchführung: 50 ml trockener Äther wurden auf -78°C abgekühlt, mit 1.66 g AgSCN , d.s. 10 mMol, sowie 582.5 mg ClSO_3H entsprechend 0.33 ml bzw.

5 mMol versetzt. Nach 1 Stunde Rühren und Absetzen des Niederschlages wurde mit einer gekühlten Glasfritte abgesaugt und je 5 ml analysiert.

- a) Nach Abziehen des Äthers im Vakuum bei -30°C wurde die Probe in 0.1n NaOH aufgenommen, wovon 13.21 ml verbraucht wurden.
- b) Wie a), jedoch mit 0.1n AgNO_3 titriert, betrug der Verbrauch 4.45 ml.
- c) Wie a), jedoch SCN^- kolorimetrisch bestimmt; der Rotfärbung der Probe entsprachen 4.20 ml NH_4SCN im Testversuch.
- d) Aus b) errechnete sich die Summe von Chlorid und Rhodanid zu 3.916 mMol, aus c) ein Rhodanidgehalt von 3.696 mMol, d.s. 73.9% Umsatz. Das Verhältnis SCN^- zu Gesamtacidität nach Hydrolyse betrug, aus a) und c) berechnet, 1 : 3.1 (Theorie 1:3).
- e) Beim Abdestillieren des Äthers im Vakuum bei -30°C verblieb eine weisse Substanz, die sich mit FeCl_3 rot färbte (SCN^-) und mit BaCl_2 einen weissen Niederschlag gab (SO_4^{--}); beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zersetzte sie sich unter Gelbfärbung.
- f) In der ätherischen Lösung liess sich nach Ausfällen des Rhodanids mit CuSO_4 und SO_2 oder Pyridin noch etwas Chlorid, herrührend von nicht umgesetzter ClSO_3H , nachweisen.
- g) Auch in ätherischer Lösung ist die Substanz bei Zimmertemperatur nicht beständig.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit AgSCN in Äther bei -78°C entsteht in 73.9proz. Ausbeute eine Substanz, die der Analyse nach Rhodansulfonsäure ist.

Versuch 71

Zweck: Darstellung des Ammonsalzes der Rhodansulfonsäure.

Durchführung: Die nach Versuch 70 hergestellte ätherische Lösung von Rhodansulfonsäure wurde bis zum Ausbleiben einer weiteren Fällung mit ätherischem Ammoniak versetzt. Nach Klärung wurde die überstehende Lösung mit einem Saugfinger abgezogen und der letzte geringe Rest im Vakuum bei -30°C entfernt. — Das trockene weisse Salz löste sich in Wasser mit stark saurer Reaktion; gleiche Mengen der wässrigen Lösung verbrauchten 2.25 ml 0.1n NaOH bzw. 1.09 ml 0.1n AgNO_3 . (Verhältnis 2.06:1; Theorie: 2:1). Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur trat auch beim Salz Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Das $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{SCN}$ ist hygroskopisch.

Leitete man trockenes Ammoniak direkt in die ätherische Lösung der Säure ein, so schied sich zwar auch ein weisser, rhodanhaltiger Niederschlag ab, der jedoch nach dem Isolieren neutral reagierte, also aus Zersetzungsprodukten bestand.

Ergebnis: Ätherische Ammoniaklösung fällt aus ätherischer Rhodansulfonsäurelösung das Ammonsalz aus.

Versuch 72

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Silberrhodanid in Äther bei -78°C unter zeitweiser Analyse der Reaktionslösung.

Durchführung: 200 ml Äther wurden auf -78°C abgekühlt und mit 1.22 ml ebenfalls auf -78°C abgekühlter ClSO_3H ($= 20 \text{ mMol}$; Dichte bei $-78^{\circ} = 1.91$) unter Rühren versetzt. Hierauf wurde sofort die Gesamtacidität sowie der Halogengehalt bestimmt; beide Analysen wurden in zwei zur selben Zeit entnommenen Proben ausserdem noch nach Abdampfen des Äthers und eventuell vorhandener HCl durchgeführt. Anschliessend wurde die Lösung mit 3.32 g (20 mMol) AgSCN versetzt und gut gerührt. Von Zeit zu Zeit wurden nach kurzem Absitzen des Niederschlages mit Hilfe eines vorgekühlten Saugfingers jeweils 10 ml Probe entnommen und je 3 ml folgendermassen analysiert:

- a) Zur Bestimmung der Gesamtacidität wurde die Probe mit überschüssiger 0.1n NaOH zum Sieden erhitzt, bis sie homogen erschien, d.h. völlig verseift war (ca. 5 Min.) und mit 0.1n H_2SO_4 zurücktitriert. Die verbrauchte Menge Alkali ergab die Summe von $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$, $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$, HCl und H_2SO_4 .
- b) Die austitrierte Probe a) wurde mit einigen Tropfen verdünnter HNO_3 angesäuert, mit ca. 0.3 bis 0.5 g NaHCO_3 versetzt, das Chlorid und Rhodanid gemeinsam titriert. Man erhielt so den Gehalt an $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$, $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$ und HCl .
- c) Um die eventuell vorhandene HCl zu entfernen wurde der Äther bei -30 bis -25°C rasch im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 0.1n NaOH die Summe von $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$, $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$ und H_2SO_4 ermittelt.
- d) Die austitrierte Probe c) wurde ebenfalls wie unter b) angegeben behandelt und die in Lösung befindliche $\text{HO-SO}_2\text{-Cl}$ und $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$ festgestellt.
- e) Nach Verseifen mit 0.1n NaOH und Ansäuern konnte das Rhodanid und damit die gebildete $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$ kolorimetrisch bestimmt werden.

Titrationwerte:

Zeit Std./Min.	a) ml NaOH	b) ml AgNO ₃	c) ml NaOH	d) ml AgNO ₃	e) ml HSCN	Bemerkungen 0.1n Lösungen
0/00	4.12	1.51	2.70	0.18	-	vor Zugabe des AgSCN
0/05	5.87	2.02	3.60	0.015	0.90	
0/40	6.27	2.20	4.70	1.21	1.39	
1/20	7.51	2.58	5.50	1.33	1.38	
3/00	7.91	2.85	7.55	1.99	1.70	
4/20	8.81	3.00	-	-	2.26	
5/20	9.00	3.02	6.24	1.85	2.16	
6/10	8.42	2.90	7.31	2.16	2.30	
7/00	8.50	2.95	6.97	2.01	2.26	

Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 176.0 ml, der Umrechnungsfaktor von 3 ml auf das Gesamtvolumen 58.67. Danach betrug die Ausbeute an gebildeter Rhodansulfonsäure 13.49 mMol, d.s. 67.5% (Graphische Darstellung siehe S.31).

Ergebnis: Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Silberrhodanid in Äther bei -78°C entsteht Rhodansulfonsäure in einer Ausbeute von 67.5%.

Versuch 73

Zweck: Untersuchung der Reaktion von Chlorsulfonsäure mit Silberrhodanid in Äther bei -50°C unter zeitweiser Analyse der Reaktionslösung.

Durchführung: Damit nicht, wie bei Versuch 71, ein Teil des Diätherates der Chlorsulfonsäure auskristallisierte, wurde dieser Ansatz bei -50°C durchgeführt.

5 ml auf -50°C abgekühlte ClSO_3H wurden 4mal mit je 50 ml ebenso kalten Äther extrahiert. In der 4.Extraktionslösung wurde das Chlorid nach Mohr bestimmt, und zwar:

a) direkt

b) nach vorherigem Abdampfen des Äthers und eventuell vorhandener HCl.

Dabei wurden für 3 ml Probe bei

a) 4.60 ml 0.1n AgNO_3 und bei

b) 3.05 ml 0.1n AgNO_3 verbraucht.

Nochmalige Extraktion des Chlorsulfonsäureätherates ergab keine wesentliche Veränderung der Werte:

a) 4.85 ml 0.1n AgNO_3

b) 3.4 ml 0.1n AgNO_3 .

Wie daraus leicht zu ersehen ist gibt a) die Menge der vorhandenen $\text{ClSO}_3\text{H} + \text{HCl}$, dagegen b) nur die gelöste Menge Chlorsulfonsäure allein an.

40 ml dieser ClSO_3H -Äther-Lösung ($= 4.07 \text{ mMol}$) wurden mit 0.68 g ($= 4 \text{ mMol}$) AgSCN versetzt und bei -50°C gerührt. Die Untersuchung des Reaktionsablaufes erfolgte wie bei Versuch 72 angegeben.

Titrationsergebnisse:

Zeit Std./Min.	a) ml NaOH	b) ml AgNO_3	c) ml NaOH	d) ml AgNO_3	e) ml HSCN	(0.1n Lösg.)
/10	13.30	4.55	11.50	3.15	0.80	
1/10	13.42	4.50	13.00	4.15	2.70	

Ausbeute: $(2.7 \cdot 13.33) : 10 = 3.60 \text{ mMol}$, d.s. 90.0% .

Ergebnis: Bei Verwendung einer vorher bereiteten Chlorsulfonsäurelösung bleiben die für die Acidität und den Gesamthalogengehalt gefundenen Werte konstant und der Rhodanidgehalt steigt an.

Versuch 74

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Rhodanwasserstoff in Äther mit Schwefeltrioxyd in Frigen bei -78°C .

Durchführung: a) Darstellung von ätherischem wasserfreiem HSCN. In 100 ml Äther wurden 19.4 g , d.s. 0.2 Mol , feinst gepulvertes KSCN suspendiert, auf -5 bis -10°C abgekühlt und innerhalb einer halben Stunde 14.7 g Schwefelsäure, d.s. 0.15 Mol , verdünnt mit der gleichen Menge Wasser, zutropft. Der abdekantierte Äther liess sich mit P_4O_{10} bei -78°C in 12 Stunden völlig trocknen. Die unterhalb -10°C abgesaugte Lösung konnte nun nach Volhard titriert werden; 1 ml enthielt bei -78°C 1.475 mMol HSCN.

b) Die SO_3 -Frigen-Lösung wurde durch Eindestillieren von Schwefeltrioxyd in Frigen bei 0°C und Redestillation der braunen Lösung gewonnen; 1 ml enthielt 1.25 mMol SO_3 .

c) Umsetzung von HSCN mit SO_3 : 20 ml der ätherischen HSCN ($= 29.5 \text{ mMol}$) wurden mit 10 ml -78°C kalten Äther verdünnt und mit 23.6 ml SO_3 -Lösung ($= 2.95 \text{ mMol}$) versetzt. 3 ml der Reaktionslösung verbrauchten 48.4 ml 0.1n NaOH und 16.29 ml 0.1n AgNO_3 (Verhältnis $2.97 : 1$). Bei -30° , besser bei -78°C , war die Lösung einige Tage haltbar. Auch Zusatz von Alkohol bewirkte innerhalb 15 Min. keine Veränderung des Titers. Beim Abziehen des Äthers bei -30°C verblieb ein weisser Rückstand, der sich mit saurer Reaktion in Wasser löste.

Ätherische Natriumnaphtholatlösung erzeugte einen weissen Niederschlag, der nach Abdekantieren oder besser Abzentrifugieren in der Kälte bei -25°C und Aufnehmen in Wasser im Verhältnis 1:1.99 ml 0.1n AgNO_3 und 0.1n NaOH verbrauchte. Bei Zimmertemperatur war das Salz nicht beständig.

Ergebnis: Schwefeltrioxyd und Rhodanwasserstoff bilden bei -30°C in ätherischer Lösung Rhodansulfonsäure; mit Na-Naphtholat entsteht das Natriumsalz der Säure.

Versuch 75

Zweck: Klärung der Frage, ob Rhodansulfonsäure ein Ätherat bildet.

Durchführung: 5 ml einer nach Versuch 74 bereiteten ätherischen Lösung von Rhodansulfonsäure wurde bei -30°C vom Lösungsmittel befreit; es verblieben im Gefäss, einer verschliessbaren Wägepipette, 472.1 mg einer weissen Substanz. Theoretisch befanden sich auf Grund der Titration 2.19 mMol, d.s. 304.7 mg $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$ darin; dem Monoätherat entsprachen 466.8 mg. — Bei Erwärmen auf Zimmertemperatur trat Zersetzung ein (Überdruck im Gefäss und gelblich). Nach Aufnahme in H_2O wurden nämlich nur 54.7 ml 0.1n NaOH (sollte 65.7 ml) und 11.2 ml 0.1n AgNO_3 (sollte 21.9 ml) verbraucht.

Ergebnis: Rhodansulfonsäure bildet ein Monoätherat.

Versuch 76

Zweck: Titration von Rhodansulfonsäure in wasserfreier Lösung bei -78°C .

Durchführung: Zur Untersuchung diente eine nach Versuch 74 hergestellte ätherische Lösung der Säure. 88 ml HSCN -Lösung (-78°C kalt; 24.94 mMol) und 8 ml SO_3 -Lösung (-10°C ; 24.90 mMol) wurden vereinigt und bei -78°C gelagert. Das reduzierte Volumen betrug 95.36 ml. Die Titration wurde in nebenstehender Apparatur (Abb. 17) unter Feuchtigkeitsausschluss bei -78°C durchgeführt; als Base diente eine wasserfreie alkoholische 0.1n NaOC_2H_5 -Lösung (-78°C kalt). — 1 ml der Probe wurde mit 40 ml -78°C kalten Äther verdünnt und so lange mit der gekühlten Titrierlösung (-78°C) unter Rühren versetzt, bis das zugesetzte alkoholische Methylrot von Rot nach Gelb umschlug und keine weitere Abscheidung eines flockigen weissen Salzes erfolgte. Am Äquivalenzpunkt war der Niederschlag rötlich, die Lösung gelb gefärbt. Es wurden dabei 2.61 ml 0.1n

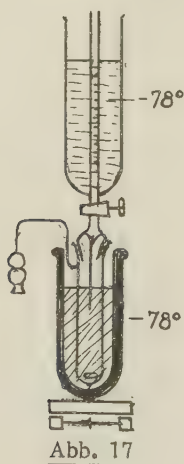


Abb. 17

Natriumäthylat verbraucht (24.89 mMol gesamt). Nach Abdekantieren des Äthers und Aufnahme des Niederschlages in Wasser wurden 5.23 ml 0.1n NaOC_2H_5 verbraucht. Bei vorheriger Hydrolyse bei Zimmertemperatur erforderte eine gleiche Menge Probe dagegen 7.86 ml 0.1n Lösung (-78°C kalt).

Ergebnis: Durch Titration der Rhodansulfonsäure mit Natriumäthylat bei -78°C konnte die Existenz der Verbindung eindeutig bewiesen werden. Die freie Säure verbrauchte ein Äquivalent NaOC_2H_5 , das ausgefallene Salz nach Hydrolyse zwei Äquivalente.

Versuche 77a und 77b

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Rhodansulfonsäure mit Schwefelwasserstoff bei -78°C (Molverhältnis 1:1 und 1:2).

Durchführung: Die verwendete ätherische Rhodansulfonsäure, bereitet aus SO_3 und HSCN nach Versuch 74, enthielt 0.245 mMol Substanz in 1 ml Lösung, die verwendete H_2S -Lösung 1.03 mMol in 1 ml bei $+20^\circ\text{C}$.

a) Molverhältnis 1:1

47.6 ml H_2S -Lösung (4.903 mMol) wurden auf -78°C abgekühlt, dazu 20.0 ml $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$ -Lösung (= 4.90 mMol) eingetragen. Je 3 ml wurden titriert.

	nach 1 Std.	nach 20 Std.
1.) S.-T.-Best.	0.10 ml	0.42 ml 0.1n J_2
2.) T.-Best.	0.09 ml	0.23 ml 0.1n J_2
3.) Cyanidabbau	0.10 ml	0.41 ml 0.1n J_2
4.) Sulfid von a)	4.51 ml	4.0 ml 0.1n J_2

b) Molverhältnis 1:2 (H_2S -Überschuss)

47.6 ml H_2S -Lösung ($+20^\circ\text{C}$; 4.903 mMol) wurden bei -78°C mit 40.0 ml $\text{HO-SO}_2\text{-SCN}$ -Lösung (-78°C kalt) versetzt (9.8 mMol).
Je 3 ml wurden titriert

	nach 1 Std.	nach 20 Std.
1.) S.-T.-Best.	0.11	0.10
2.) T.-Best.	0.11	0.09
3.) Cyanidabbau	0.10	0.09
4.) CdS von 1.)	3.3	3.2

Der Sulfidabbau konnte nicht durchgeführt werden, da die Blindprobe mit $\text{NH}_4\text{-SCN}$ auch einen Verbrauch ergab.

c) Auswertung:

Reduziertes Volumen bei a): 61.89 ml (Faktor: 20,63/3 ml).

Reduziertes Volumen bei b): 81.89 ml (Faktor: 27.30/3 ml).

1:1 Mol: 0.186 mMol $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, d.s. 3.8% nach 1 Std. (bez. auf H_2S).

0.475 mMol " , " 9.7% " 20 " " " "

1:2 Mol: 0.30 mMol " , " 6.1% " 1 " " " "

0.246 mMol " , " 5.0% " 20 " " " "

Es wurden folgende Mengen Schwefelwasserstoff zurückgewonnen:

bei 1:1 Mol nach 1 Std. 4.652 mMol, d.s. 94.9%,

bei 1:1 Mol nach 20 Std. 4.13 mMol, d.s. 84.2%,

bei 1:2 Mol nach 1 Std. 4.50 mMol, d.s. 91.8% und

bei 1:2 Mol nach 20 Std. 4.368 mMol, d.s. 89.1%.

Ergebnis: Rhodansulfonsäure wird von Schwefelwasserstoff nur äusserst schlecht thiolysiert.

VI. Thiolyse von Halogensulfonsäureestern mit Sulfanen

1. Umsetzung von Chlorsulfonsäurealkylestern mit Sulfanen

Versuch 78

Zweck: Untersuchung des Verhaltens von ätherischem Schwefelwasserstoff gegenüber Chlorsulfonsäureäthylester in Äther bei -78°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: 7.23 g $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (= 50 mMol) wurden in 30 ml Äther gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 11.9 ml ätherischer H_2S -Lösung, d.s. 24.93 mMol, versetzt (1 ml der H_2S -Lösung enthielt 2.095 mMol Substanz).

Nach einer Stunde wurde der Äther bei -30°C und 12 Torr abgezogen; es hinterblieb eine farblose Flüssigkeit (7.15 g), die einen Siedepunkt von 52 bis 53°C bei 17 Torr aufwies, stechend roch und qualitativ viel Chlorid und Sulfat enthielt; danach handelte es sich um den Ausgangsester. — Das ausgefrorene Destillat wurde mit frischem Äther auf 100 ml aufgefüllt; es enthielt viel H_2S und pro 5 ml 0.06 mMol HCl , d.s. insgesamt 1.2 mMol oder 2.4%.

Ergebnis: Bei -78°C setzt sich $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ mit H_2S nur äusserst schlecht um.

Versuch 79

Zweck: Prüfung der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorsulfonsäure-äthylester in Äther bei Zimmertemperatur.

Durchführung: Der bei Zimmertemperatur mit H_2S gesättigte Äther verbrauchte pro 1 ml 3.90 ml 0.1n Jod. — In 150 ml dieser Lösung mit insgesamt 29.25 mMol H_2S wurden 433.5 g (= 0.32 ml entsprechend 3 mMol) $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ gelöst und bei Zimmertemperatur unter Licht- und Luftausschluss gelagert. Nach 24 Tagen war die Lösung äußerlich unverändert und klar; je 3 ml wurden analysiert.

- a) Nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs mit CdCO_3 verbrauchte das Filtrat in Gegenwart von HCHO kein Jod.
- b) Nach Entfernen des H_2S mit CdCO_3 verbrauchte das Filtrat nach Abbau mit Sulfid ebenfalls kein Jod.
- c) Wurde der Sulfidabbau vor Entfernen des H_2S durchgeführt, so wurden im Filtrat 0.32 ml Jod verbraucht; dies beruhte wahrscheinlich auf der Bildung von Polythionsäuren aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. Die gleiche Erscheinung trat beim Cyanidabbau auf.
- d) 100 ml, im Vakuum vom Äther befreit, ergab 292 mg farblosen Rückstand, welcher stark zu Tränen reizte (Chlorsulfonsäureester!), mit AgNO_3 nach Aufnahme in verdünnten Ammoniak gelb färbte, einen orangefarbenen Niederschlag ergab und sich allmählich dunkel färbte.

Ergebnis: Selbst nach 24 Tagen bildet sich aus Schwefelwasserstoff und Chlorsulfonsäureäthylester nicht der gesuchte O-Alkylester.

Versuch 80

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorsulfonsäureäthylester bei Siedetemperatur des Äthers (36°C).

Durchführung: 7.23 g $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (= 50 mMol) wurden in 50 ml absoluten Äther gelöst, mit H_2S bei Zimmertemperatur gesättigt und unter weiterem H_2S -Einleiten zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Der Äther wurde bei Zimmertemperatur und 12 Torr abgezogen; dabei fiel etwas Schwefel aus. Der Rückstand, 7.65 g, wurde dem Siedeverhalten und der qualitativen Prüfung nach als Ausgangsprodukt identifiziert.

Das ausgefrorene Destillat, auf 100 ml mit Äther aufgefüllt, enthielt insgesamt 1.8 mMol HCl , das bedeutet maximal 3.6proz. Umsatz.

1 ml des Destillationsrückstandes, in 100 ml Äther aufgenommen, wurde analysiert. Bei der direkten Titration von 6 ml wurde kein Jod verbraucht, nach Abbau mit Sulfid 0.19 ml 0.1n Jod.

Ergebnis: Auch bei 36°C fand keine Umsetzung zu den gesuchten Estern statt.

Versuch 81

Zweck: Prüfung des Verhaltens von Chlorsulfonsäureäthylester gegenüber flüssigem Schwefelwasserstoff bei $+20^\circ\text{C}$ und 17.7 atü.

Das spezifische Gewicht betrug 1,450. — 144,6 mg, mit Na_2O_2 in der Bombe aufgeschlossen, ergaben 832,2 mg BaSO_4 , d.s. 79,23% Schwefel. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_6$ enthielt 76,8% Schwefel; es war danach also noch Schwefel in der Substanz gelöst gewesen.

Phase III: Die farblose Flüssigkeit (2,7 ml) löste sich gut in konz. HCl ; beim Verdünnen mit Wasser oder darin allein erfolgte Trübung unter Abscheidung von Schwefel. Sie war mit Alkohol mischbar, nicht dagegen mit Äther, Chloroform, Tetra und Benzol. Wasserfreies CuSO_4 färbte sich blau. Die wässrige Lösung gab mit BaCl_2 eine Fällung, mit AgNO_3 im Ammoniakalischen eine braune Färbung. (Nicht brennbar, $\text{pH} = 1$) CaCO_3 gab heftige CO_2 -Entwicklung und etwas gelbliche Färbung; im Filtrat war viel Chlorid nachweisbar sowie das Auftreten von Polythionat- und Sulfatreaktion feststellbar. 1 ml der Substanz wurde auf 50 ml mit Wasser verdünnt. Je 6 ml verbrauchten

- a) bei der S.-T.-Best. 0,16 ml 0,1n Jod,
- b) bei der T.-Best. 0,14 ml " " ,
- c) beim Sulfitabbau 0,28 ml " " und
- d) beim Cyanidabbau 0,28 ml " " .
- e) Chloridbestimmung: 6 ml der Probe verbrauchten 18,2 ml 0,1n AgNO_3 ,
d.s. für die 2,7 ml unverdünnte Substanz 40,95 mMol (Theorie: 50,0 mMol).

Ergebnis: Flüssiger Schwefelwasserstoff und Chlorsulfonsäurealkylester reagieren vornehmlich in einer Redoxreaktion. Neben Schwefel, Wasser und Chlorwasserstoff entstehen etwas Polythionsäuren, Mercaptane und wahrscheinlich Alkylsulfane.

Versuch 82

Zweck: Prüfung der Einwirkung von $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ auf Rohöl bei Zimmertemperatur.

Durchführung: Je 5 g $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ und Rohöl wurden bei 20°C gelagert. Nach 3 Tagen schieden sich gut ausgebildete Kristalle ab; nach 24 Tagen wurde analysiert. Es hatten sich wieder drei Phasen gebildet:

Phase I: gelbe Kristalle, die nach Waschen mit Benzol und Äther bei $93-95^\circ\text{C}$ geschmolzen sind. Sie verbrannten mit blauer Flamme. Der Sulfitabbau ergab 98,7% Schwefel.

Phase II: Gelbes Öl. Mit verdünntem Ammoniak zersetzte es sich unter Schwefelabscheidung und H_2S -Geruch. AgNO_3 erzeugte einen dunkelbraunen Niederschlag.

Phase III: 2,54 g entsprechend 2,09 ml trübe, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch; sie reagierte stark sauer und gab mit AgNO_3 zuerst orangene Färbung, die zusehens dunkler wurde; erneute Zugabe von Silbernitrat rief einen weissen

Niederschlag hervor. Mit CuSO_4 oder CaC_2 liess sich Wasser nachweisen. Im Gasraum befand sich HCl .

Ergebnis: Ähnlich der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Chlorsulfonsäurealkylestern im Bombenrohr bei 20°C (Versuch 81) bildet sich aus Sulfanen und ClSO_3R neben Chlorwasserstoff und Wasser Schwefel und Alkylsulfane.

2. Umsetzung von Chlorsulfonsäurealkylestern mit Sulfiden

Versuch 83

Zweck: Prüfung des Verhaltens von wasserfreiem Ammoniumhydrogensulfid gegenüber ClSO_3CH_3 .

Durchführung: 48.2 ml (= 6.41 mMol) ätherische NH_3 -Lösung (0.133 mMol pro 1 ml bei -78°C) wurden mit 20 ml (= 6.40 mMol) ätherischer H_2S -Lösung (0.32 mMol in 1 ml bei -78°C) versetzt; es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus (NH_4SH) . Bei Zugabe von 835.2 mg (= 0.564 ml) ClSO_3CH_3 , d.s. 6.40 mMol, trat keine sichtbare Veränderung auf. Das NH_4SH setzte sich innerhalb 5 Std. langsam ab. Die klare Lösung enthielt nur Chlorid (in konz. NH_3 löslich), kein Sulfid oder Polythionat und verbrauchte kein Jod. Der in der Falle abgesetzte Niederschlag war $\text{NH}_4 \cdot \text{SH}$.

Ergebnis: ClSO_3CH_3 setzt sich mit $\text{NH}_4 \cdot \text{SH}$ in heterogener Phase bei -78°C nicht um.

Versuch 84

Zweck: Prüfung des Verhaltens von wasserfreiem NaSH gegenüber ClSO_3CH_3 in Äthanol bei -78°C .

Durchführung: In 20 ml absoluten $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ wurden 230 mg Na gelöst und H_2S bis zur Sättigung eingeleitet, auf -78°C abgekühlt, mit 50 ml absolutem Äther sowie 1.305 g (= 0.88 ml) ClSO_3CH_3 versetzt. An der Eintropfstelle entstand eine gelbe Färbung, hierauf ein weisser Niederschlag, der sich langsam absetzte. Die Trübung nahm über Nacht zu. Die Reaktionslösung liess sich schwer filtrieren; das klare Filtrat wurde nach einigen Minuten wieder trüb. Der Niederschlag löste sich nur zum Teil in CS_2 ; der Rückstand war weiss, löslich in H_2O und erwies sich als NaCl . Aus dem CS_2 kristallisierte Schwefel aus. Nach Entfernen vom Sulfid konnte kein Jodverbrauch festgestellt werden; der Sulfitabbau verlief negativ.

Ergebnis: Bei der Zugabe von Chlorsulfonsäuremethylester zu Natriumhydrogensulfid in Alkohol-Äther bei -78°C scheidet sich neben Natriumchlorid viel Schwefel ab. Polythionate können praktisch nicht nachgewiesen werden, lediglich Sulfid.

Versuch 85

Zweck: Prüfung der Reaktion von Chlorsulfonsäureäthylester mit Natriumhydrogensulfid in wässrigem Medium bei $+20^{\circ}\text{C}$.

Durchführung: 2 g NaOH wurden in 100 ml Wasser gelöst, mit H_2S bei $+20^{\circ}\text{C}$ gesättigt; es hatten sich 50 mMol NaSH gebildet. Hierauf wurden 7.23 g $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ ($= 50$ mMol) dazu gegeben und 1 Std. bei $+20^{\circ}\text{C}$ turbiniert. Es trat nach einigen Minuten Gelbfärbung ein, die langsam in eine milchig weiße Trübung überging. Nach weiteren 2-3 Minuten wurde unter Selbsterwärmung die Reaktionslösung wiederum gelb. Das Öl war verbraucht, dafür ein gelber Niederschlag entstanden, welcher nach dem Abfiltrieren 1.34 g wog. Die quantitative Schwefelbestimmung ergab einen Gehalt von 99.2%. Das wässrige Filtrat wurde auf 250 ml aufgefüllt und untersucht. Mit CdCO_3 liess sich kein Sulfid nachweisen; es reagierte stark sauer (p_H 1) und gab mit BaCl_2 einen weissen Niederschlag, mit AgNO_3 eine "Thiosulfatreaktion" und darauf auch eine Chloridreaktion, mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung nur eine Bräunung. 5 ml verbrauchten bei der direkten Titration kein Jod, nach dem Sulfitabbau jedoch 2.13 ml, nach dem Cyanidabbau 1.50 ml 0.1n Jod, das sind 7.50 mMol Polythionsäuren ($x = 4-5$) insgesamt.

Ergebnis: Chlorsulfonsäureäthylester bildet mit Natriumhydrogensulfid in wässrigem Medium neben viel Schwefel Polythionsäuren, jedoch kein Thiosulfat.

Versuch 86

Zweck: Prüfung der Umsetzung von $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ mit NaSH in überschüssigem wässrigen Alkali (2 Mol).

Durchführung: 1 g NaOH ($= 25$ mMol) wurden in 100 ml Wasser gelöst und mit H_2S gesättigt, hierauf weitere 2 g NaOH darin gelöst, 3.62 g $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ dazu gegeben und unter Wasserkühlung turbiniert. Es trat sofort Gelbfärbung auf und das Öl am Boden wurde fest. Nach etwa einer halben Stunde war die gelbe Farbe verschwunden, der gelbe Niederschlag wurde brockiger. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden wurde von der gelben, klebrigen Substanz abfiltriert (Polysulfidschwefel). Nach Auffüllen des Filtrates auf 250 ml (p_H 8 - 8.5) wurde das Sulfid mit CdCO_3 entfernt und je 5 ml analysiert.

- a) Es brauchte 3.82 ml 0.1n Jod bei der direkten Titration.
- b) Wie a), jedoch in Gegenwart von HCHO , wurden 3.14 ml 0.1n Jod verbraucht, nach darauffolgendem Sulfitabbau dagegen nur 1.54 ml 0.1n Jod; dies war für das Vorhandensein von Thioschwefelsäure beweisend.
- c) Das Sulfid von 5 ml verbrauchte 2.4 ml 0.1n Jod.
- d) Der Sulfitabbau erforderte 3.1 ml 0.1n Jod.
- e) Beim Cyanidabbau wurden 3.86 ml 0.1n Jod verbraucht.

Ergebnis: Im Gegensatz zu Versuch 85 mit molaren Mengen NaOH ohne Alkaliüberschuss bildet sich bei Überschuss an NaOH neben Polysulfidschwefel nur Thio-sulfat.

3. Kinetik der Reaktion von Chlorsulfonsäureestern mit NaOH und NaSH

Versuch 87

Zweck: Bestimmung der relativen Verseifungsgeschwindigkeit von ClSO_3H , SO_2Cl_2 , ClSO_3CH_3 , $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$.

Durchführung: Unter völlig gleichen Bedingungen wurden jeweils 50 ml destilliertes Wasser mit 5 mMol der Substanz bei $+20^\circ\text{C}$ versetzt, mit dem Magnetrührer gleichmässig gerührt und die Zeit bis zur völligen Verseifung (keine Öltröpfchen mehr, klare Lösung) sowie der Temperaturanstieg bestimmt.

<u>Substanz</u>	<u>Verseifungszeit</u>	<u>Temperaturanstieg</u>
ClSO_3H	sehr rasch	7°
SO_2Cl_2	1 Min. 40 Sek.	4°
ClSO_3CH_3	6 Min. 0 Sek.	2.5°
$\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$	12 Min. 10 Sek.	2.0°
$\text{ClSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	35 Min. 0 Sek.	1.3° x)

x) Reaktion noch nicht beendet, Menge nicht wesentlich abgenommen.

Die Verseifungsgeschwindigkeit ist abhängig von der absoluten Menge des Stoffes, der Wassermenge, der Anfangstemperatur sowie der Rührgeschwindigkeit und damit dem Verteilungsgrad; nur unter sorgsamer Berücksichtigung dieser Befunde konnten reproduzierbare Werte erhalten werden.

Ergebnis: Die Ester der Chlorsulfonsäure werden von Wasser viel langsamer hydrolysiert als Chlorsulfonsäure oder SO_2Cl_2 .

Versuch 88

Zweck: Untersuchung der Kinetik der Verseifung von Chlorsulfonsäureäthylester mit wässriger Natronlauge.

Durchführung: 200 ml Wasser wurden in einem 300 ml Erlenmeyerkolben im Thermostaten bei $+20^\circ\text{C}$ magnetisch gerührt. Nach Zugabe von 5 mMol Ester wurde 1n NaOH bis zum Umschlag von Methylrot zugetropft. Erneute Laugen-zugabe erfolgte erst dann, wenn der Indikator wieder rot geworden war. Die Zeit-angabe in der Tabelle bezieht sich jeweils auf das Ende der Zugabe.

Sek.	ml 1n NaOH	Sek.	ml 1n NaOH
50	0.78	475	12.40
135	3.60	510	12.80
210	6.60	540	13.15
250	7.70	575	13.30
270	8.40	620	13.70
290	9.10	680	13.98
325	10.00	760	14.22
360	10.60	840	14.40
390	11.20	1070	14.50
415	11.70	1620	14.52
445	12.05	12 Std.	14.85

Ergebnis: Chlorsulfonsäureester wird von Natronlauge glatt verseift; dabei findet primär Spaltung der Chlor-Schwefel-Bindung statt (2 Äquivalente Alkali); hierauf wird erst die Sauerstoff-Schwefel-Bindung angegriffen.

Versuch 89

Zweck: Untersuchung der Kinetik der Verseifung von $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ mit NaOH in Methanol.

Durchführung: 5 mMol (= 722.5 mg) Ester wurden zu 200 ml Methanol gegeben, mit 1n NaOH titriert, sonst wie bei Versuch 88 verfahren.

Sek.	ml 1n NaOH	Sek.	ml 1n NaOH
15	0.82	250	7.10
40	2.02	275	7.56
70	3.10	315	7.82
100	4.02	375	8.26
130	4.86	410	8.40
160	5.60	455	8.56
190	6.28	570	8.82
215	6.60	750	9.06

Ergebnis: In Gegenwart von Methanol wird nur die Chlor-Schwefel-Bindung, nicht die Sauerstoff-Schwefel-Bindung gespalten, also insgesamt nur 2 Äquivalente Alkali verbraucht.

Versuch 90

Zweck: Untersuchung der Kinetik der Umsetzung von Chlorsulfonsäureäthylester mit 1n NaSH in Wasser.

Durchführung: Die Arbeitsweise war die gleiche wie bei den Versuchen 88 und 89. Zur Titration wurde eine bei Zimmertemperatur mit H_2S gesättigte 1n NaOH verwendet (1 ml davon verbrauchte 19.9 ml 0.1n Jod).

Sek.	ml 1n NaSH	Sek.	ml 1n NaSH
32	1.50	255	9.50
65	3.44	285	9.70
140	7.36	315	9.85
186	8.76	360	10.09
210	9.15		

Gleich zu Beginn der NaSH-Zugabe trübte sich die Lösung; später schied sich Schwefel am Boden ab. Die gelbe trübe Flüssigkeit wurde filtriert (pH 6-7). Das Gesamtvolumen betrug 211.4 ml, roch mercaptanähnlich und gab mit Silbernitrat Thiosulfatreaktion.

1) Nach 1 Stunde wurden je 5 ml analysiert.

- Die direkte Jodtitration erforderte 0.49 ml 0.1n Jod.
- In Gegenwart von HCHO wurden 0.48 ml 0.1n Jod verbraucht.
- Die austitrierte Probe a) wurde dem Sulfitabbau unterworfen; dabei wurden weitere 0.24 ml 0.1n Jod verbraucht.

Die filtrierte Lösung war instabil und schied laufend weiteren Schwefel aus.

2) Nach 2 Stunden wurden je 20 ml titriert.

- Die direkte Titration erforderte 1.84 ml 0.1n Jod.
- wie a), jedoch in Gegenwart von HCHO , wurden 1.75 ml 0.1n Jod verbraucht.
- Der Cyanidabbau erforderte 1.86 ml 0.1n Jod.
- Die austitrierte Probe a) wurde mit Na_2SO_3 abgebaut; hierauf wurden nur mehr 0.42 ml 0.1n Jod verbraucht.
- Sulfid, als CdS bestimmt, betrug 0.009 mMol pro 20 ml.
- Die Probe enthielt 0.466 mMol Chlorid.

3) Auswertung der Analysen.

Die eingesetzte Menge $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ betrug 5.0 mMol.

- Nach 1 Stunde wurden im klaren Filtrat insgesamt 2.03 mMol $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vorgefunden. Dass es sich tatsächlich um Thioschwefelsäure handelte, bewies der Abbau mit Sulfit nach Versuch 1c; es wurde nämlich nur $\frac{1}{2}$ Äquivalent Jod verbraucht gegenüber der Ausgangsmenge.
- Es fand fortlaufend Zersetzung unter Schwefelabscheidung statt. Der Chloridgehalt betrug 4.93 mMol.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Chlorsulfonsäure-äthylester mit Natriumhydrogensulfid in Wasser werden nur 2 Äquivalente NaSH verbraucht.

Versuch 91

Zweck: Untersuchung der Kinetik der Umsetzung von $\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ mit 1n NaSH in Methanol.

Durchführung: Die Arbeitsweise war die gleiche wie bei Versuch 88.

Sek.	ml 1n NaSH	Bemerkungen
20	2.20	Umschlag nach rot
60	3.31	(Lösung wird trüb) .
90	4.10	
115	4.81	
160	5.20	Umschlag nach Zwiebel-
215	6.21	farben, H_2S -Geruch,
305	6.70	kein Mercaptan .
430	7.01	

Die abfiltrierte Substanz (200.5 mg) enthielt 99.5% Schwefel. Das Filtrat hatte einen p_H -Wert von 4, wurde beim Verdünnen mit Wasser etwas trüb. Die Prüfung auf Chlorid verlief positiv, auf Sulfat negativ. Von den 200 ml Filtrat wurden je 20 ml titriert.

S.-T.-Best.:	0.10 ml 0.1n Jod verbraucht .
T.-Best.:	0.11 ml 0.1n " "
Cyanidabbau:	0.36 ml 0.1n " "
Sulfitabbau:	1.40 ml 0.1n " "
H_2S + T.-Best.:	0.26 ml 0.1n " "
Chlorid-Best.:	4.58 ml 0.1n " "

Ergebnis: Bei der Einwirkung von Natriumhydrogensulfid auf Chlorsulfonsäure-äthylester in Methanol wird nur 1 Äquivalent NaSH verbraucht. Verseifung des Esters tritt danach nicht ein.

4. Umsetzung von Chlorsulfonsäuresilylester mit Schwefelwasserstoff

Versuch 92

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Trimethylsilylsulfonsäurechlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSO}_2\text{Cl}$, mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C im Molverhältnis 1:1.

Durchführung: 50 ml Äther wurden auf -78°C abgekühlt, mit 2 ml Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester versetzt, welcher grösstenteils auskristallisierte; beim Erwärmen auf -60°C hatte sich wieder alles gelöst. 1 ml enthielt aufgrund argentometrischer Bestimmung nach Hydrolyse 0.24 mMol Substanz. Die ätherische H_2S -Lösung enthielt bei $+20^{\circ}\text{C}$ 0.178 mMol H_2S im ml.

27.0 ml der Schwefelwasserstofflösung ($= 4.81$ mMol) wurden auf -78°C abgekühlt und mit 20 ml -60°C kalter ätherischer Silylschwefelsäurechloridlösung ($= 4.8$ mMol) versetzt und je 3 ml analysiert. Das auf -78°C reduzierte Volumen betrug 43.28 ml (Faktor 14.43/3 ml).

- a) Nach 1 Stunde wurden bei der T.-Best. 2.11 ml 0.1n Jod verbraucht, d.s. insgesamt 3.05 mMol entsprechend 63.4% $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$; die Lösung enthielt ausserdem 0.231 mMol H_2S , d.s. 4.8%.
- b) Nach 2 Stunden erfolgte nochmalige Analyse. S.-T.-Best.: 1.83 ml 0.1n Jod waren erforderlich.

T.-Best.: 1.50 ml 0.1n Jod waren erforderlich.

Sulfitabbau: 1.69 ml 0.1n " " "

Cyanidabbau: 2.71 ml 0.1n " " "

- c) Auswertung: es haben sich nach 2 Stunden von dem eingesetzten Trimethylsilylchlorsulfonsäurechlorid folgende Mengen umgesetzt:

2.16 mMol, d.s. 45.0% zu $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-SO}_2\text{-SH}$
(bezogen auf Chlorsulfonsäureester),

1.991 mMol, d.s. 41.5% zu $[(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-SO}_2]_2\text{S}$,

0.548 mMol, d.s. 11.4% zu $[(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-SO}_2\text{-S-}]_2$

Gesamtausbeute 97.9%

Die restliche Lösung wurde im Vakuum bei -30°C vom Äther befreit; das Öl hydrolysierte an der Luft unter Abscheidung von Schwefel und gab mit Silbernitrat Thiosulfatreaktion. Bei Zimmertemperatur wurde die Substanz rasch trüb und gelb.

Ergebnis: Trimethylsilylsulfonsäurechlorid reagiert vergleichsweise wie ClSO_3H mit Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Estern der Thioschwefelsäure, der Trithionsäure und zum geringen Teil zu dem der Tetrathionsäure.

Versuch 93

Zweck: Prüfung der Umsetzung von Trimethylsilylsulfonsäurechlorid mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78°C im Molverhältnis 1:2 (Unterschuss an H_2S).

Durchführung: Die Arbeitsweise und die Konzentration der Lösungen war die gleiche wie bei Versuch 92. Eingesetzt wurden: 13.5 ml H_2S -Lösung ($+20^\circ\text{C}$) und 20 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{SO}_2-\text{Cl}$. Das daraus resultierende auf -78°C reduzierte Volumen betrug 31.64 ml (Faktor: 10.54/3 ml). Nach 2 Stunden wurden je 3 ml titriert.

S.-T.-Best.: 0.50 ml 0.1n Jod wurden verbraucht .
 T.-Best.: 0.30 ml 0.1n " " "
 Cyanidabbau: 2.23 ml 0.1n " " "
 Sulfidabbau: 0.51 ml 0.1n " " "

Auswertung: es haben sich von den 2.4 mMol H_2S umgesetzt:

0.316 mMol, d.s. 13.2 % zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{SH}$,
 1.602 mMol, d.s. 66.8 % zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{SO}_2]_2\text{S}$,
 0.221 mMol, d.s. 18.4 % zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{S}]_2$.
 Gesamtausbeute 98.4 %

Über Nacht schied sich ein kristalliner Niederschlag ab. Die klare Lösung wurde abdekantiert, die Kristalle in -78°C kalten Äther aufgenommen und filtriert.

S.-T.-Best.: 0.04 ml 0.1n Jod wurden verbraucht .
 T.-Best.: 0.04 ml 0.1n " " "
 Cyanidabbau: 0.47 ml 0.1n " " "
 Sulfidabbau: 0.05 ml 0.1n " " "
 Halogen-Best.: negativ .

Mit Bariumchlorid gab die Lösung einen weissen Niederschlag, mit AgNO_3 Polythionatreaktion.

Ergebnis: Trimethylsilylsulfonsäurechlorid wird bei -78°C in Äther von H_2S zu Thioschwefelsäure- bzw. Trithionsäuresilylester thiolysiert. Die Ester sind bei Zimmertemperatur unbeständig, spalten SO_2 und Schwefel ab und sind selbst im Hochvakuum nicht destillierbar.

Versuch 94

Zweck: Versuch der Thiolyse von Bis-[trimethylsilyl]-sulfat mit Schwefelwasserstoff bei -78°C .

Durchführung: 2.131 g $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2-\text{SO}_2$ (Mol.Gew.: 242.38) wurden in 44 ml -78°C kalten Äther gelöst, d.s. 48.48 mg oder 0.20 mMol in 1 ml. Die H_2S -Lösung enthielt 0.323 mMol H_2S in 1 ml Lösung.

a) Molverhältnis 1:1

Eingesetzt wurden: 10 ml H_2S -Lösung (= 3.23 mMol) ,
 16.2 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}]_2-\text{SO}_2$ (= 3.24 mMol) .

b) Molverhältnis 1:2

Eingesetzt wurden: 5 ml H_2S -Lösung (= 1.615 mMol),
16.2 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}]_2-\text{SO}_2$ (= 3.24 mMol).

Analyse:

1. Die nach 4 Stunden noch klare Lösung a) wurde direkt zu überschüssigem Jod pipettiert; 7.32 ml 0.1n Lösung wurden verbraucht. Entfernte man jedoch zuerst das Lösungsmittel im Vakuum oder den Schwefelwasserstoff durch Zugabe von Cadmiumcarbonat, so wurde kein Jod verbraucht.

2. Die nach 4 Stunden teilweise auskristallisierte Lösung b) wurde wie unter 1. angegeben titriert; dabei wurden 4.6 ml 0.1n Jod verbraucht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum oder Ausfällen des H_2S als CdS wurde kein Jodverbrauch festgestellt.

Ergebnis: Bis-[trimethylsilyl]-sulfat wurde von Schwefelwasserstoff bei -78°C nicht thiolysiert. Die Si-O-S-Gruppierung bleibt also unter den angegebenen Reaktionsbedingungen erhalten.

Versuch 95

Zweck: Untersuchung der bei -78°C auskristallisierten Substanz, die sich bei der Reaktion von Trimethylsilylsulfonsäurechlorid mit Schwefelwasserstoff abscheidet.

Durchführung: Die Kristalle wurden unter Feuchtigkeitsausschluss bei -78°C abgesaugt, in geschlossener Apparatur auf -100°C abgekühlt und in eine vorgekühlte Falle übergeführt. Sie waren bei -78°C fest und schmolzen bei -70° bis -69°C . Mit Silbernitrat traten die Färbungen gelb, braun, schliesslich schwarz auf. Bei Zimmertemperatur erfolgte Abscheidung von Schwefel und Siloxan sowie SO_2 -Entwicklung. Auch in ätherischer Lösung war die Substanz nicht beständig. Die Kristalle lösten sich, die Lösung wurde jedoch unter Abscheidung von Schwefel gelb und der Geruch nach Schwefeldioxyd trat auf; das SO_2 konnte qualitativ nachgewiesen werden.

Die Analyse der Substanz nach Lösen in reinem Äther bei -50°C ergab:

bei der S.-T.-Best.	einen Verbrauch von	0.68 ml 0.1n Jod,
bei der T.-Best.	" "	" 0.57 ml 0.1n "
beim Sulfitabbau	" "	" 0.56 ml 0.1n "
beim Cyanidabbau	" "	" 4.55 ml 0.1n "

Es handelte sich also um den Trithionsäureester.

Ergebnis: Die bei der Umsetzung von Trimethylsilylsulfonsäurechlorid mit Schwefelwasserstoff ausgeschiedenen Kristalle sind der entsprechende Ester der Trithionsäure, $[(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-SO}_2]_2\text{-S}$.

VII. Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen sowie des elementaren Schwefels

1. Sulfitabbau von Sulfanen und Schwefel

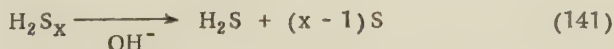
Versuch 96

Zweck: Sulfitabbau von Sulfanen.

Durchführung: a) Herstellung der Sulfanlösung. Sämtliche Geräte, mit denen Sulfane oder Sulfanlösungen in Berührung kamen, mussten vor Gebrauch gründlich mit heisser Salzsäure ausgedämpft und nach Spülen mit destilliertem Wasser sorgfältig im Trockenschrank von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit werden, um Zersetzung dieser alkaliempfindlichen Substanzen zu vermeiden.

1-2 g des Sulfans wurden in etwa 50 ml organischem wasserfreien Lösungsmittel gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Neben absolutem Äther, der in jedem Fall mit einigen Tropfen ätherischen Chlorwasserstoffs zur Zerstörung des ev. vorhandenen NaOC_2H_5 versetzt sein muss, eignete sich sehr gut CHCl_3 , CH_2Cl_2 oder C_6H_6 , aber auch CCl_4 , das jedoch am schlechtesten löste. Mit zunehmender Schwefelkettenlänge waren die Sulfane in den genannten Lösungsmitteln schlechter löslich, dagegen leicht in CS_2 . Oft genügte es schon, etwa 30-40% Schwefelkohlenstoff als Lösungsvermittler zuzusetzen. In diesem Fall war die Bestimmung eines Blindwertes unerlässlich.

b) Heterogener Sulfitabbau. Zu 30 ml Na_2SO_3 -Lösung (4 g in 100 ml Wasser), die man zweckmässig jeweils frisch bereitete, wurden 1-3 ml der Sulfanlösung langsam unter gutem Umschwenken vorsichtig zugetropft, hierauf der Titrierkolben gut verschlossen oder mit einem Uhrglas bedeckt und so lange geschüttelt, bis die vorübergehende Gelbfärbung verschwunden war. Die Zugabe der Sulfanlösung musste tropfenweise unter gutem Umschwenken erfolgen, da sich sonst elementarer Schwefel abschied und die Lösung trübte. Bei rascher Zugabe des Sulfans dominierte nämlich die nach der Gleichung



verlaufende Zersetzung im alkalischen Gebiet. Die Gefahr der Schwefelabscheidung war bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel am grössten. Reagierte die Sulfanlösung sauer, so musste man etwas Natriumbikarbonat der Sulfitlösung zu-

fügen, um einen Abbau im schwach alkalischen Gebiet zu gewährleisten. Nach 10-15 Minuten wurden ca. 0.5g Cadmiumcarbonat oder Zinkcarbonat zugegeben. Nach weiteren 10-15 Minuten filtrierte man den Niederschlag ab und wusch ihn gut mit Wasser aus. Im Filtrat befand sich dann das gebildete Thiosulfat neben überschüssigem Sulfid, das man durch Zugabe von etwa 10 ml einer 35proz. wässrigen Formalinlösung band. Dann wurden 1-2 ml Eisessig und etwas Stärkelösung zugefügt und das Thiosulfat rasch mit 0.1n oder 0.01n Jodlösung titriert. Der Filtrückstand, der aus CdS bzw. ZnS und überschüssigem Carbonat bestand, wurde samt dem Filter zu überschüssiger hydrogencarbonathaltiger Jodlösung gegeben und das Gefäß gut geschüttelt, damit sich der ganze Niederschlag vom Filter löste. Nach 1 Stunde konnte nach Ansäuern mit Eisessig das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert werden. Die Bestimmung des Sulfids liess sich rascher durchführen, wenn man das Filter mit dem Niederschlag zur Jodlösung gab und hierauf mit Salz- oder Schwefelsäure ansäuerte. In diesem Fall liess sich der Jodüberschuss bereits nach 15 Minuten bestimmen.

c) Die Kettenlänge x des Sulfans H_2S_x berechnet sich aus der Formel

$$x = \frac{\text{ml } 0.1n \text{ Jod für } S_2O_3^{--}}{\text{ml } 0.1n \text{ Jod für } H_2S} + 1.$$

d) Beleganalysen.

Sulfan	Theorie mmol	Verbrauch ml 0.1n Jod für CdS	Verbrauch ml 0.1n Jod für $S_2O_3^{--}$	x in H_2S_x
H_2S	1.213	24.17	0.0	1
	0.732	14.61	0.0	1
	0.299	5.93	0.0	1
H_2S_2	0.976	19.47	9.78	2.00
	0.544	10.79	5.37	2.00
	0.189	3.71	1.91	2.03
H_2S_3	0.849	16.99	16.83	2.98
	0.632	12.58	12.67	3.01
	0.218	4.32	4.37	3.02
H_2S_4	0.901	17.98	26.97	4.00
	0.590	11.70	17.51	3.99
	0.341	6.83	10.28	4.01

Die Sulfane wurden auf ihre Zusammensetzung nach der Vorschrift von F. FEHÉR und Mitarbeiter¹⁰² durch Zersetzung einer gewogenen Menge H_2S_x mit einer bekannten Menge Quarzsand und Wägen des nach Zersetzung zurückbleibenden Schwefels analysiert. Als Lösungsmittel für die beim Sulfitabbau verwendeten Sulfane diente Chloroform bzw. Chloroform + 30% CS_2 beim H_2S_4 .

Ergebnis: Sulfane lassen sich mit überschüssigem Natriumsulfit zu Schwefelwasserstoff und zu einer von der Länge der Schwefelkette abhängige Menge Natriumthiosulfat quantitativ abbauen.

Versuch 97

Zweck: Sulfitabbau von Sulfanen in Gegenwart von Schwefel.

Durchführung: Die Arbeitsweise war die gleiche wie bei Versuch 96.

Beleganalysen.

Probe	ml Sulfan-lösung	mg Schwefel	heterogener Abbau		x in H_2S_x
			$S_2O_3^{--}$ (mMol)	H_2S (mMol)	
1a	3	-	1.634	0.554	3.94
b	3	-	1.631	0.555	3.94
c	3	-	1.605	0.551	3.91
2a	3	10.21	1.627	0.550	3.96
b	3	20.09	1.609	0.554	3.90

Lösungsmittel: Chloroform.

Ergebnis: Schwefel wird unter den angegebenen Bedingungen von Sulfit nicht abgebaut.

Versuch 98

Zweck: Prüfung des Verhaltens von feingepulvertem Schwefel beim Kochen mit überschüssigem wässrigen Natriumsulfit.

Durchführung: 10-20 mg Schwefel wurden mit 30 ccm 4proz. wässriger Natriumsulfitlösung 1 Stunde lang im bedeckten Gefäß gekocht. Nach Abkühlen und Zusatz von 10 ml 35proz. Formalinlösung wurde das gebildete Thiosulfat mit 0.1n Jodlösung titriert. Dabei hatte sich der Schwefel quantitativ umgesetzt. Durch Zusatz geringer Mengen eines Netzmittels (z.B. 0.2g Pril) konnte die Kochzeit auf 15 Minuten verkürzt werden. In der Kälte setzten sich innerhalb 24 Stunden nur 0.2% Schwefel um.

Beleganalysen.

Probe	mg Schwefel	Temperatur	Zeit Min.	ml 0.1n Jod	mg S
1	8.21	98	15	1.66	5.32
2	7.92	98	60	2.47	7.92
3	9.35	98	90	2.91	9.33
4	19.78	20	24 St.	0.06	0.19
5	17.36 (Zusatz von 0.2 g Pril)	98	15	5.41	17.34

Ergebnis: Elementarer Schwefel wird von überschüssigem wässrigen Natriumsulfit innerhalb 1 Stunde in der Hitze quantitativ in Natriumthiosulfat übergeführt; Zusatz von Netzmitteln (Pril) verkürzt die Reaktionszeit auf 15 Minuten.

Versuch 99

Zweck: Prüfung des Verhaltens von Schwefel, gelöst in Chloroform, beim Kochen mit überschüssiger wässriger Natriumsulfitlösung.

Durchführung: 10-20 mg Schwefel wurden in 3 ml Chloroform gelöst, danach mit 30 ml 40proz. wässriger Na_2SO_3 -Lösung versetzt und 25-30 Minuten lang gekocht. Dabei verdunstete das organische Lösungsmittel sehr schnell. Der ausgefallene, fein verteilte Schwefel setzte sich dann rasch mit Sulfit zu Thiosulfat um, was eine verkürzte Kochzeit bedingte. Das Thiosulfat wurde mit Jodlösung titriert. Bei dieser Methode setzte der Zusatz von Netzmitteln (z.B. 0.2 g Pril) die Reaktionszeit auf 5 Minuten herab.

Beleganalysen.

Probe	Temperatur	Zeit Min.	ml 0.1n Jod	mg S gef.	%
1	98	3	2.10	6.73	44.86
2	98	15	4.20	13.47	89.72
3	98	30	4.69	15.04	100.18
4	98	20	4.68	15.00	99.97
5	98	60	4.67	14.97	99.76
6	20	60	0.15	0.48	3.24
7	98	10	4.67	14.97	99.76
8	98	5	4.68	15.00	99.97

3 ml der verwendeten Lösung von Schwefel in CHCl_3 enthielten 15.009 mg S.

Ergebnis: Der in Chloroform gelöste Schwefel wird in der Siedehitze von wässrigem Natriumsulfit innerhalb 30 Minuten quantitativ zu Natriumthiosulfat abgebaut. Zugabe von Netzmitteln (Pril) reduziert die Zeit auf 5 Minuten.

Versuch 100

Zweck: Homogener Sulfitabbau von Schwefel.

Durchführung: 1-3 ml einer 0.3-0.5proz. Lösung von Schwefel in Chloroform (d.s. 10-15 mg Schwefel) wurden zu 30 ml einer 4proz. wässrigen Natriumsulfitlösung gegeben. Zusatz von 50 ml Methanol bzw. Äthanol oder 100 ml Aceton bewirkte Homogenisierung der beiden Phasen. In dieser homogenen Phase reagierte der Schwefel bereits innerhalb von 30 Sekunden quantitativ mit Sulfit unter Bildung von Thiosulfat. War die Schwefellösung dagegen z.B. 1proz., so durfte man entsprechend nur 1 ml analysieren, da sonst der Schwefel z.T. ausfiel und nicht mehr quantitativ abgebaut wurde. Nach Beendigung dieser Reaktion wurden 10 ml einer 35proz. Formalinlösung dazugegeben, mit 500 ml destilliertem Wasser verdünnt, mit 2 ml Eisessig angesäuert und das Thiosulfat nach Zusatz von Stärkelösung rasch mit 0.1n oder 0.01n Jodlösung titriert. Die Verdünnung mit Wasser war erforderlich, weil die Stärke sonst in Gegenwart von Aceton oder Alkohol mit Jod keine Blaufärbung ergab.

1 ml 0.1n Jodlösung entsprach 3.206 mg Schwefel.

Probe	ml	mg S theor.	m Mol $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	mg S gef.	Bemerkungen
1 a	3	30.00	0.830	26.61	Schwefel teilweise ausgefallen
b	2	20.00	0.606	19.43	dtto.
c	1	10.00	0.316	10.13	kein Schwefel aus- gefallen
2 a	3	10.00	0.310	9.94	kein Schwefel aus- gefallen
b	3	10.00	0.314	10.07	dtto.

Bei genauen Analysen war die Bestimmung eines Blindwertes unerlässlich, da die zugesetzten Reagenzien auch etwas Jod (durchschnittlich 0.1-0.2 ml 0.1n Lösung) verbrauchten. Das Verdünnen mit Wasser erübrigte sich, wenn man Polyviol (= 5 ml einer 5proz. wässrigen Polyvinylalkohollösung) anstelle von Stärke als Indikator verwendete.

Ausser Chloroform wurden auch Methylenchlorid, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für Schwefel verwendet. Schwefelkohlenstoff war dagegen wegen der Bildung von Thiocarbonaten für den homogenen Abbau ungeeignet und nur bei heterogenem Sulfitabbau zu gebrauchen. Natürlich musste die Menge des Homogenisierungsmittels bei Wechsel des Lösungsmittels von Fall zu Fall variiert werden.

Eine neue Arbeitsweise hatte sich besonders bei Verwendung von CCl_4 als Lösungsmittel gut bewährt; nach dem bisherigen Verfahren war die schlechte Mischbarkeit des Methanols störend und man musste mit Aceton homogenisieren. Einfacher gestaltete sich folgende Methode, die man in jedem Fall anwenden konnte:

1-3 ml organische Schwefellösung wurden in 45 ml Methanol gelöst, hierauf langsam unter Umschwenken 30 ml einer 4proz. wässrigen Na_2SO_3 -Lösung zuge tropft. Eventuell ausfallendes Sulfit störte nicht den Abbau. Nachdem die Lösung farblos geworden war (spätestens nach 2-3 Minuten), wurden 10 ml wässriges Formalin (35proz.), 2 ml Eisessig und 5 ml einer 5proz. Polyviollösung zugesetzt, das Thiosulfat mit Jod titriert. Verwendete man Stärke als Indikator, so musste man vorher mit 500 ml Wasser verdünnen, da sonst der Umschlagspunkt nur unscharf zu erkennen war.

Probe	ml	mg S theor.	m Mol $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	mg S gef.
3 a	1	4.00	0.122	3.91
b	2	8.00	0.251	8.05
c	3	12.00	0.374	11.99
d	4	16.00	0.481	15.42

Ergebnis: In homogener Lösung wird Schwefel bereits innerhalb 30 Sekunden quantitativ zu Natriumthiosulfat abgebaut.

Versuch 101

Zweck: Prüfung der Bestimmung von Sulfan und Schwefel nebeneinander durch homogenen und heterogenen Sulfitabbau.

Durchführung: a) Methode. Das Sulfanschwefelgemisch, das unter Einhaltung der unter Versuch 96a angegebenen Vorsichtsmassnahmen gelöst worden war, wurde einmal mit Sulfit in heterogener Phase genau so wie reines Sulfan (Versuch 96) abgebaut. Zum anderen führte man auch den homogenen Abbau durch. 1 ml der etwa 1-2proz. Sulfanschwefellösung wurde unter stetem Umschwenken tropfenweise zu einem Gemisch von 30 ml 4proz. wässriger Na_2SO_3 -Lösung und 45 ml Methanol zugegeben. Die Vereinigung von Sulfit und Methanol musste

ebenfalls vorsichtig erfolgen, damit nicht das Natriumsulfit ausfiel. Nachdem die gelbliche Färbung verschwunden war (etwa 5-10 Minuten), fügte man reines Cadmiumcarbonat dazu. Besser war es, eine Aufschlämmung von $\text{Cd}(\text{OH})_2$, die man sich aus 0.2-0.3 g CdSO_4 gelöst in 5 ml Wasser und 5-10 ml 2 NaOH bereitete, zu verwenden. Nach 10-15 Minuten wurde filtriert, der CdS-Niederschlag in überschüssige schwefelsaure Jodlösung gespült und mit Thiosulfat zurücktitriert. Im Filtrat wurde das gebildete $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ nach Zusatz von 10 ml konz. Formalin, 2 ml Eisessig, 5 ml H_2O und Stärke mit Jod bestimmt.

b) Berechnung. Aus dem gefundenen Schwefelwasserstoff ergab sich direkt die vorhandene Menge Sulfan. Den Schwefelgehalt erhielt man aus der Differenz der Thiosulfatmenge, die bei homogenem und heterogenem Abbau entstand.

c) Beleganalysen.

Probe	ml	theor. Werte		homogener Abbau		het. Abbau	gefunden	
		Sulfan mMol	Schwefel mMol	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ mMol	H_2S mMol	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ mMol	Sulfan mMol	Schwefel mMol
1 a	3	0.553	0.315	1.634	0.547	1.325	0.547	0.309
b	3	0.553	0.315	1.631	0.555	1.315	0.555	0.317
c	3	0.553	0.315	1.625	0.550	1.313	0.550	0.312

Die theoretischen Werte wurden durch Titration der reinen Sulfanlösung vor Vereinigung mit der Schwefellösung erhalten.

Ergebnis: Sulfane und Schwefel lassen sich durch homogenen und heterogenen Sulfitabbau nebeneinander quantitativ erfassen.

Versuch 102

Zweck: Aufschluss anorganischer Sulfide mit Alkali.

Durchführung: Etwa 50 mg des Sulfids wurden in ein Reagenzglas eingewogen, mit je 5 Plätzchen KOH und NaOH sowie 1 ml Wasser versetzt und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Glas in einer vorgelegten Jodlösung, die durch Auflösen von ca. 0.5 g Jod und 1 g KJ in 3 ml Wasser, verdünnt mit 60 ml 1n HCl, bereitet wurde, zertrümmert. Danach wurde der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und der Niederschlag samt Filter mit 30 ml einer 4proz. Natriumsulfitlösung 1-1½ Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 10 ccm einer 35proz. Formalinlösung versetzt und mit 1-2 ml Eisessig angesäuert. Anschliessend wurde sofort das gebildete Thiosulfat mit 0.1n Jodlösung titriert. Als Indikator diente Stärkelösung.

Ergebnis: Säurelösliche Sulfide lassen sich gut mit hochprozentiger NaOH-KOH-Lösung aufschliessen und nach Oxydation mit Jod der Schwefel mit Sulfit in bekannter Weise zu Thiosulfat abbauen.

Versuch 103

Zweck: Aufschluss anorganischer Schwefelverbindungen mit Metallhydrid.

Durchführung: Etwa 40-50 mg der zu untersuchenden Substanz wurden direkt in ein Reagenzglas (Durchmesser ca. 1.5 cm, Länge ca. 15 cm) aus Jenaer Glas eingewogen, wobei darauf zu achten war, dass nichts an der Wand haften blieb (eventuell mit Filterpapier entfernen). Bei einem Schwefelgehalt über 40% genügten auch schon 20-30 mg Einwaage. Danach fügte man ca. 0.5 g gepulvertes Calciumhydrid oder besser ein Gemisch von 0.2 g Lithiumhydrid und 0.3 g Calciumhydrid hinzu, mischte gut durch (Schichthöhe ca. 0.7 cm) und überschichtete dann mit ca. 3-4 g Calciumhydridpulver (Schichthöhe 3-4 cm), um einen quantitativen Aufschluss zu garantieren. Nun wurde vorsichtig von oben her (bei schräg gehaltenem Reagenzglas) das Pulver so erhitzt, dass etwa innerhalb von 5 Min. alles von der Flamme erfasst wurde. Dabei färbte sich das Pulver und auch das Glas dunkel (oberflächliche Reduktion des Glases zu Silicium). Bei plötzlicher Gasentwicklung und "Aufblähen" des Gemisches musste das Erhitzen kurz unterbrochen und das Pulver wieder zurückgeschüttet werden. Kurzes Entzünden des entweichenden Wasserstoffs war ohne Belang. Nachdem das Gemisch nun noch etwa 3 Min. auf dunkle Rotglut erhitzt wurde, liess man das Glas erkalten. Das kalte Reagenzglas wurde nun in einem 100-ml-Becherglas, in dem sich etwa 20 ml Alkohol befanden, zertrümmert, wobei das Glas zweckmässig von aussen mit Wasser gefüllt wurde. Nach Abklingen der oft heftigen Reaktion (Gefäss mit Uhrglas bedecken!) wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, bis sich alles Hydrid zersetzt hatte, und der Inhalt des Becherglases quantitativ in einen 300-ml-Erlenmeyer-Kolben überführt, in dem sich 0.5 g Jod und 1.5 g KJ (gelöst in 5 ml Wasser) sowie etwa 75 ml halbkonzentrierte Salzsäure befanden, um das gebildete Sulfid zu elementarem Schwefel zu oxydieren. Nach ca. 15 Min. wurde durch ein Papierfilter filtriert und mit Wasser gut nachgewaschen. Der Schwefel wurde samt Filter zu 30 ml 4proz. Natriumsulfitlösung gegeben und dann 1-1½ Stunden lang gekocht. Die Natriumsulfitlösung wurde am besten jeweils frisch bereitet. Hierauf verfuhr man weiter wie in Versuch 102 angegeben.

Ergebnis: Anorganische Schwefelverbindungen werden von einem Gemisch aus Lithium- und Calciumhydrid quantitativ in Sulfid übergeführt, das nach Oxydation mit Jod und Abbau des gebildeten elementaren Schwefels zu Thiosulfat quantitativ erfasst wird.

Versuch 104

Zweck: Vergleich der Schwefelbestimmung in Sulfaten als Bariumsulfat und nach der neuen Sulfitabbaumethode.

Durchführung: Die Methode ist dieselbe wie bei Versuch 103 angegeben; die Ergebnisse wurden in der untenstehenden Tabelle festgehalten:

	Theorie	als BaSO ₄ bestimmt	Sulfitabbau
Na ₂ SO ₄	22.56	22.31	22.40
K ₂ SO ₄	18.39	18.14	18.27
FeSO ₄ · 7 H ₂ O	11.53	11.32	11.43
KCr(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	12.84	12.14	12.72
NiSO ₄ · 7 H ₂ O	11.41	12.22	12.30
NiSO ₄ · 6 H ₂ O	12.19	-	-
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	12.83	13.33	13.43
ZnSO ₄ · 6 H ₂ O	19.85	19.63	19.87
PbSO ₄	10.57	10.31	10.47
MnSO ₄	21.23	20.98	21.17

Die Schwefelbestimmung nach der Bariumsulfatmethode in Verbindungen mit Schwermetallen war sehr umständlich, da vorher das Kation als Sulfid oder Hydroxyd entfernt werden musste. Die Sulfate waren reinst bzw. p.a. Abweichungen vom theoretischen Wert erklären sich durch die nicht genau vorhandene Menge Hydratwasser.

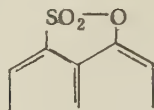
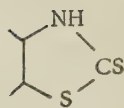
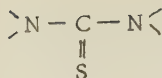
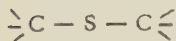
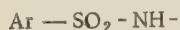
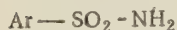
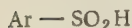
Ergebnis: Der Schwefel in Schwermetallsulfaten lässt sich einfach nach Aufschluss mit Hydrid bestimmen.

Versuch 105

Zweck: Aufschluss organischer Schwefelverbindungen mit Hydriden.

Durchführung: Man verfährt wie bei Versuch 103 angegeben. Bei leicht flüchtigen Verbindungen muss man anfangs besonders vorsichtig von oben her erhitzen, nötigenfalls mit insgesamt 5-6 g Calciumhydrid überschichten.

Zur Überprüfung der Methode wurde der Schwefelgehalt von verschiedenen organischen Testsubstanzen einmal nach dem neuen Verfahren, zum anderen nach Aufschluss mit Na₂O₂ in der Bombe als BaSO₄ bestimmt und mit den errechneten theoretischen Werten verglichen; der Schwefel lag in folgenden Bindungsarten vor:



Beleganalysen:

Substanz	% S gefunden		% S theoretisch
	als $S_2O_3^{--}$	als $BaSO_4$	
Acetylthioharnstoff	26.98	27.13	27.13
Diphenylthioharnstoff	13.97	14.06	14.04
Tosylanthranilsäure	11.01	11.01	10.99
Tosyl- β -Naphthylamin	10.69	10.70	10.78
Naphthionsäure	14.27	14.35	13.80
Benzolsulfonsäureamid	20.38	20.48	20.40
2-Mercaptobenzthiazol	38.30	38.35	38.34
6-Chlor-3-hydroxy-thionaphthen	17.31	17.06	17.36
1.8-Naphthsulfon	15.20	15.55	15.55
S-Trityl-thio-glycolsäure	9.65	9.60	9.59

Ergebnis: Organische Schwefelverbindungen lassen sich nach Aufschluss mit Metallhydriden und Überführen des gebildeten Sulfid in Thiosulfat quantitativ jodometrisch bestimmen.

2. Cyanidabbau von Sulfanen und Schwefel

Versuch 106

Zweck: Heterogener Cyanidabbau von Sulfanen.

Durchführung: a) Herstellung der Sulfanlösung. Sie erfolgte wie bei Versuch 96a angegeben.

b) Heterogener Cyanidabbau. 1 ml Sulfanlösung wurde langsam, tropfenweise zu 10 ml einer 10proz. KCN oder NaCN-Lösung, die man mit 5 ml destilliertem Wasser verdünnte, unter Umschwenken eingetragen. Nachdem die vorübergehend auftretende Gelbfärbung praktisch verschwunden war, wurde durch Zugabe von

0.3-0.5 g CdCO_3 oder ZnCO_3 der gebildete Schwefelwasserstoff gebunden. Nach weiteren 15 Min., während denen man gelegentlich gut umschwenkte, wurde filtriert, das Filtrat in einem 100 ml-Messkolben aufgefangen und das Filter sorgfältig ausgewaschen. Man säuerte hierauf das Filtrat mit 20 ml 2n HCl an, fügte 1 ml 1molare FeCl_3 -Lösung dazu und füllte auf 100 ml auf. Die gebildete $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Färbung wurde nun mit einer Standard-Eisnerhodanidlösung im Photometer oder aber auch in einem einfachen Kolorimeter verglichen und daraus die Menge SCN^- berechnet.

c) Herstellung der Standard-Eisnerhodanidlösung. 10 ml wässrige Cyanidlösung (10proz.) wurden mit 5 ml Wasser, 20 ml 2n HCl sowie 1 ml 1molarer FeCl_3 -Lösung versetzt. Durch Zugabe einer genau abgemessenen Menge 0.1n NH_4SCN oder KSCN-Lösung versuchte man einen der Probe ähnlichen Farbton zu erreichen, wozu meist 2-3 ml ausreichten. Schliesslich wurde auf 100 ml mit destilliertem Wasser oder mit Methanol aufgefüllt. Es war zweckmässig, die Standardlösung nicht länger als 12 Stunden aufzubewahren.

d) Berechnung.

Gehalt an Sulfan. Diesen Wert erhielt man direkt aus der für das Cadmiumsulfid gebrauchten Menge Thiosulfat. 1 ml 0.1n Jod entsprach 0.05 mMol Sulfan.

Kettenlänge des Sulfans. Nachdem man z.B. durch Ermittlung äquivalenter Schichthöhen mit einem Eintauchkolorimeter nach der Gleichung

$$l_{\text{Pr}} : l_{\text{V}} = C_{\text{V}} : C_{\text{Pr}}$$

die Konzentration des Rhodanids und damit auch die in 100 ml enthaltene Menge ermittelt hatte (ausgedrückt in ml 0.1n SCN^-), berechnete man die Kettenlänge nach der Formel

$$x = 2 \frac{\text{ml } 0.1\text{n } \text{SCN}^-}{\text{ml } 0.1\text{n Jod (für Sulfat)}} + 1,$$

wobei x die Anzahl der Schwefelatome in der Formel H_2S_x angibt.

e) Mischungsverhältnis von zwei Sulfanen bei nicht ganzen Werten von x:

Hatte die Analyse eines Rohsulfans z.B. einen mittleren Schwefelwert von $\text{H}_2\text{S}_{2.7}$ ergeben und kam in diesem Fall nur eine Mischung von H_2S_2 und H_2S_3 in Frage, so erhielt man den Prozentgehalt y des niederen Sulfans aus der Formel:

$$y = \frac{(M.G._B \times 100) - (M.G._C \times 100)}{32} ,$$

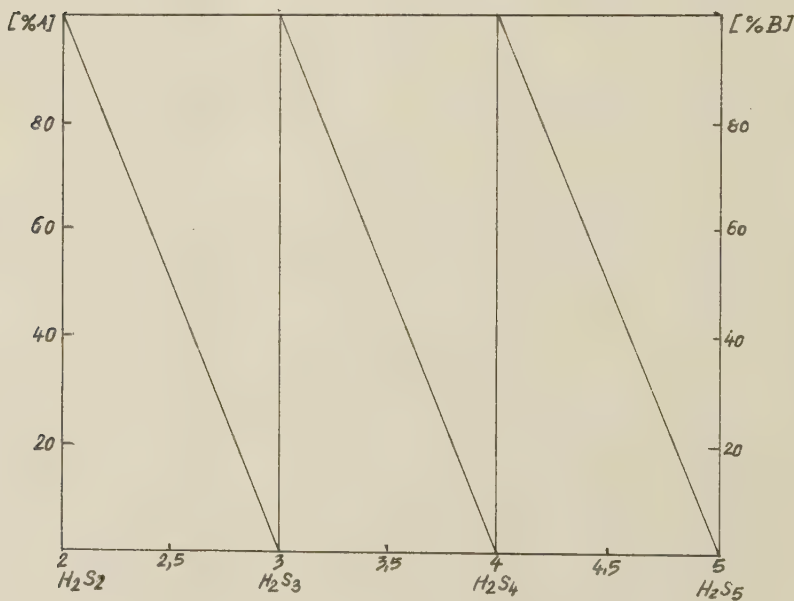
$$y = \frac{(98 \times 100) - (88.4 \times 100)}{32} ,$$

$$y = 30.0 (\% H_2S_2) ;$$

dabei bedeuten: $M.G._B$ = Mol.Gewicht von höherem Sulfan

$M.G._C$ = Mol.Gewicht berechnet auf Grund des erhaltenen x-Wertes (im obigen Beispiel von $H_2S_{2.7}$) .

Zur schnellen graphischen Lösung der Rechnung eignen sich untenstehende Kurvenscharen:



f) Beleganalysen:

Probe	ml	mg H_2S_x theor.	Testlösung		Probelösung		H_2S mmol	x in H_2S_x	mg H_2S_x gef.
			lv mm	C_V SCN^- mmol in 100 ml	l _{pr} mm	C_{Pr} SCN^- mmol in 100 ml			
1 a	0.5	10.07	40.0	0.200	51.3	0.156	0.150	2.04	10.11
b	0.5	10.07	30.0	0.200	39.2	0.153	0.149	2.03	10.00
c	1.0	20.14	40.0	0.300	39.4	0.305	0.303	2.01	20.14
d	1.0	20.14	30.0	0.300	29.3	0.307	0.304	2.01	20.20
e	1.0	20.14	30.0	0.300	29.0	0.310	0.305	2.02	20.37
f	1.5	30.21	25.0	0.400	21.9	0.457	0.451	2.01	29.97
2 a	0.5	10.11	40.0	0.200	38.8	0.206	0.102	3.02	10.08
b	1.0	20.21	30.0	0.200	14.5	0.414	0.203	3.04	20.19
c	1.0	20.21	30.0	0.400	29.3	0.410	0.202	3.03	20.03
d	2.0	40.42	20.0	0.500	12.5	0.800	0.395	3.03	39.17
3 a	0.5	12.84	30.0	0.300	40.0	0.225	0.159	2.42	12.66
b	1.0	25.69	30.0	0.300	19.7	0.457	0.323	2.42	25.71

Bei Probe 1 (H_2S_2) und Probe 2 (H_2S_3) wurde CHCl_3 als Lösungsmittel verwendet, bei Probe 3 (Sulfangemisch) CHCl_3 mit 30% CS_2 . Die Schichthöhen sind Mittelwerte aus je 3 Messungen von hell auf dunkel und dunkel auf hell.

Ergebnis: Sulfane werden von überschüssigem Alkalicyanid quantitativ zu Schwefelwasserstoff und Rhodanid abgebaut.

Versuch 107

Zweck: Homogener Cyanidabbau von Schwefel.

Durchführung: a) Herstellung der Schwefellösung. 0.5-1 g Schwefel wurden in 100 ml Chloroform gelöst und pro Bestimmung maximal 2 ml davon verwendet. Die absolute Menge Schwefel sollte 20 mg nicht übersteigen, da sonst ein Teil ausfällt und zu fehlerhaften Resultaten führt. Ausser CHCl_3 eigneten sich auch CH_2Cl_2 , Äther, CCl_4 , Benzol und ähnliche als Lösungsmittel; es war durch Variieren der Abbaumethode von Fall zu Fall dafür zu sorgen, dass die homogene Phase bestehen blieb. Schwefelkohlenstoff wurde im homogenen Medium von Alkali unter Bildung von Thiocarbonaten angegriffen, die auch Jod verbrauchten, und war deshalb für diese Methode unbrauchbar.

b) Homogener Cyanidabbau. 5 ml 10proz. KCN-Lösung und 50 ml Methanol wurden in einem 100-ml-Messkolben gemischt, mit 1 ml einer ca. 1proz. Lösung von Schwefel in Chloroform unter Umschwenken tropfenweise versetzt. Nach etwa 1 Min., wenn die gelbe Färbung verschwunden war, fügte man 10 ml 2n HCl sowie 0.5 ml FeCl_3 dazu, füllte mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf. Die entstandene Eisenrhodanidfärbung wurde hierauf mit einer geeigneten Standardlösung im Kolorimeter verglichen. Lag der Schwefel z.B. in CCl_4 gelöst vor, so arbeitete man genau so wie oben angegeben, füllte jedoch anstelle von Wasser mit Methanol auf. Die ansonsten entstehende Trübung hätte die Resultate verfälscht.

c) Berechnung. Aus der durch Kolorimetrieren ermittelten Konzentration an SCN^- in 100 ml liess sich direkt der Schwefelgehalt berechnen. 1 ml 0.1n SCN^- entsprach 0.1 mMol oder 3.206 mg Schwefel.

d) Beleganalysen

Probe	ml	mg S theor.	Testlösung		Probelösung		mg Schwefel gefunden
			l_V mm	$C_V \text{ SCN}^-$ mMol in 100 ml	$C_{Pr} \text{ SCN}^-$ mMol in 100 ml	l_{Pr} mm	
1 a	0.5	5.06	40.0	0.200	0.159	50.3	5.10
b	1.0	10.12	30.0	0.200	0.328	18.3	10.52
c	1.0	10.12	30.0	0.200	0.313	19.2	10.03
d	1.0	10.12	30.0	0.200	0.314	19.1	10.07
e	2.0	20.24	20.0	0.300	0.632	9.5	20.26
2 a	1.0	4.00	30.0	0.200	0.128	46.9	4.10
b	2.0	8.00	30.0	0.200	0.246	24.4	7.89
c	2.0	8.00	30.0	0.300	0.252	35.7	8.08
d	3.0	12.00	30.0	0.300	0.373	24.1	11.96

Bei Probe 1 wurde der Schwefel in CHCl_3 , bei Probe 2 in CCl_4 gelöst.

Ergebnis: Elementarer Schwefel lässt sich mit überschüssigem Alkalicyanid quantitativ zu Rhodanid abbauen.

Versuch 108

Zweck: Cyanidabbau von Schwefel und Sulfanen nebeneinander.

Durchführung: a) Herstellung der Lösung. Als Lösungsmittel eigneten sich CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , Äther, Benzol und ähnliche. Schwefelkohlenstoff war aus den gleichen Gründen, wie bei Versuch 107a angegeben, zum Lösen unbrauchbar.

b) Homogener Cyanidabbau. 1-3 ml schwefelhaltige Sulfanlösung (CHCl_3 als Lösungsmittel) wurden unter gutem Umschütteln zu einer Mischung von 10 ml 10proz. KCN-Lösung, 5 ml Wasser und 45-50 ml Methanol zugetropft. Nachdem die Lösung nach etwa 10-15 Min. praktisch farblos geworden war, wurde mit Hilfe von Cadmiumcarbonat der H_2S gebunden und filtriert. Das in einem 100 ml Messkolben aufgefangene Filtrat wurde nun mit 20 ml 2n HCl angesäuert, mit 1 ml 1molarer FeCl_3 -Lösung versetzt und mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt. Es war auch möglich, zuerst den Abbau in heterogener Phase durchzuführen und nach Entfärbung mit Methanol zu homogenisieren.

Die Vergleichslösung enthielt ausser dem Sulfan die gleichen Mengen Reagenzien. 2-3 ml KSCN (0.1n) reichten meist aus, um einen ähnlichen roten Farbton

wie bei der zu untersuchenden Probe hervorzurufen. Kam es vor, dass die erhaltene Menge Schwefelwasserstoff beim homogenen Abbau geringer als beim heterogenen Abbau war, so war dies auf das verwendete CdCO_3 zurückzuführen, welches in diesem Fall noch CdO enthielt und sich daher nur schwer mit H_2S umsetzte. Sicher umging man diese Störung, wenn man anstelle von CdCO_3 frisch gefälltes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ verwendete, das man sich aus 0.2-0.3 g Cadmiumsulfat, gelöst in 5 ml Wasser, und 5 ml 2n NaOH bereitete.

c) Heterogener Cyanidabbau. Es wurde wie bei Versuch 106 angegeben verfahren.

d) Berechnung.

Gehalt an Sulfan: Aus der Menge des gefundenen H_2S liess sich direkt die Sulfanmenge ermitteln. 1 ml 0.1n Jod entsprach 0.05 mMol Sulfan.

Schwefelgehalt: Dieser berechnete sich aus der Differenz der Rhodanidmenge, die beim homogenen bzw. heterogenen Cyanidabbau entstand. 1 ml 0.1n SCN^- entsprach 0.1 mMol Schwefel, d.s. 3.206 mg.

Kettenlänge des Sulfans: Der Wert x ergab sich aus dem heterogenen Abbau nach der in Versuch 106d angegebenen Formel.

e) Beleganalysen.

Probe	ml	mg H_2S_x theor.	mg S theor.	homogener Abbau		heterog. Abbau		x	H_2S_x gef. mg	S gef. mg
				SCN^- mMol	H_2S mMol	SCN^- mMol	H_2S mMol			
1 a	1	10.11	5.06	0.368	0.103	0.207	0.104	2.99	10.13	5.16
b	2	20.22	10.12	0.729	0.205	0.415	0.204	3.03	20.38	10.07
c	3	30.33	15.18	0.996	0.302	0.601	0.298	3.02	20.65	12.66
2 a	2	30.33	5.06	0.785	0.310	0.628	0.308	3.04	30.74	5.03
b	2	30.33	5.06	0.783	0.301	0.621	0.303	3.05	30.14	5.19
c	3	45.49	7.59	0.961	0.403	0.778	0.408	2.91	38.65	5.87

Probe 1 wurde durch Mischung einer bekannten Sulfan- und einer Schwefellösung im Verhältnis 1:1, Probe 2 durch Mischen im Verhältnis 2:1 hergestellt.

Ergebnis: Durch gleichzeitig durchgeführten homogenen und heterogenen Sulfidabbau ist es möglich, Sulfane und Schwefel quantitativ nebeneinander zu bestimmen.

D. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt zunächst die Untersuchung der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Schwefelwasserstoff und Alkyl- bzw. Arylderivate des Schwefelwasserstoffs. Dabei konnte gezeigt werden, dass Schwefeltrioxyd und Schwefelwasserstoff bei tiefen Temperaturen in inerten Lösungsmitteln wie etwa in Frigen nur ein Additionsprodukt im Verhältnis 1:1 bilden, das im Vakuum quantitativ wieder in seine Bestandteile zerlegt werden kann. Daraus geht hervor, dass die auf die Addition folgende Protonenwanderung, wie sie bei der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Wasser abläuft, im Falle des Schwefelwasserstoffs unter den gleichen Bedingungen nicht eintritt. Zur Thioschwefelsäurebildung ist also neben den Ausgangsmaterialien SO_3 und H_2S auch noch ein Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante erforderlich, wie etwa Diäthyläther.

Die in Analogie zur Thioschwefelsäuresynthese in Äther im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals durchgeführte Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Mercaptanen führt in glatter Reaktion nach der Gleichung



zu den freien Alkyl- bzw. Arylthioschwefelsäuren, die den Bunte-Salzen zugrunde liegen und die bisher in freiem Zustand noch nicht isoliert werden konnten. Es wurde so die n-Butyl-thioschwefelsäure dargestellt, die in ätherischer Lösung oder als Ätherat bei -78°C haltbar ist und aus solchen Lösungen als Natrium- bzw. Ammoniumsalz gefällt werden kann, genauso wie die Phenylthioschwefelsäure, die ebenfalls bei tiefen Temperaturen als Ätherat beständig ist und aus ätherischen Lösungen als Salz isolierbar ist. Der thermische Zerfall dieser Verbindungen wird ausführlich diskutiert.

Im Gegensatz zu den Mercaptanen reagieren die Dialkylsulfide mit Schwefeltrioxyd nur unter Adduktbildung. Es konnten so definierte Addukte von Diäthylsulfid mit 1 bzw. 2 Mol SO_3 isoliert werden. Diese lassen sich nicht durch anschließende Wanderung eines Alkylkations in die Dialkylester der Thioschwefelsäure umlagern; die Anlagerungsverbindungen des Schwefeltrioxyds an Diäthylsulfid stellen kristalline Verbindungen dar; das Addukt mit 1 Mol SO_3 schmilzt bei $34-36^\circ\text{C}$, das Addukt mit 2 Mol SO_3 zwischen $42-44^\circ\text{C}$.

Während der erste Weg zur Darstellung ätherfreier Thioschwefelsäure, nämlich die Umsetzung von SO_3 mit H_2S , nicht zu dem gewünschten Erfolg führte, konnte die solvatreie Säure aber nach dem zweiten eingeschlagenen Weg, nämlich durch Umsetzung wasserfreier Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in

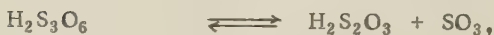
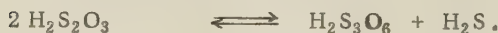
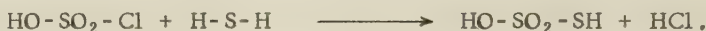
Abwesenheit von Äther, erhalten werden. Bei der Umsetzung der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel bei tiefer Temperatur entsteht nach der Gleichung



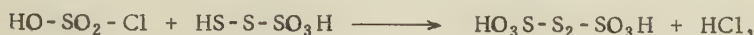
neben Chlorwasserstoff die freie Thioschwefelsäure; bei diesem Vorgang muss keine Protonenwanderung erfolgen; durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht direkt das gewünschte Produkt.

Die ätherfreie Thioschwefelsäure ist thermisch wesentlich instabiler als ihr Oxoniumsalz; sie kann aber bei tiefen Temperaturen noch untersucht und gehandhabt werden.

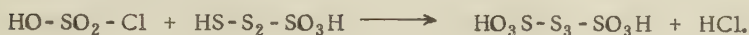
Im Anschluss an diese Arbeiten wurde nun der Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung aufgeklärt und gefunden, dass dabei mehrere unabhängig voneinander ablaufende Reaktionen eintreten, die durch die nächsten Gleichungen wiedergegeben werden:



Die Möglichkeit der Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit höheren Sulfanen zeigen die Reaktionen von ClSO_3H mit Disulfan und Trisulfan, die zu Disulfanmonosulfonsäure bzw. Trisulfanmonosulfonsäure und zu den entsprechenden Polythionsäuren führen nach folgenden Gleichungen:



und



Es konnte mit diesem Verfahren ein neuer Weg zur Darstellung wasserfreier Sulfanmonosulfonsäuren und Disulfonsäuren aufgefunden werden.

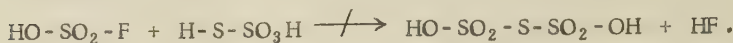
Die Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit Mercaptanen liefert nach der Gleichung



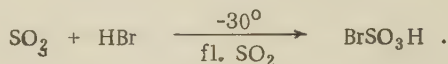
die freien Alkylthioschwefelsäuren, wie sie schon bei der Umsetzung von SO_3 mit Mercaptan erhalten wurden, während Dialkylsulfide mit Chlorsulfonsäure so reagieren, als wäre ClSO_3H einfach ein Addukt von SO_3 an HCl . Es entstehen dabei nicht die Dialkylthioschwefelsäureester, sondern wieder die SO_3 -Addukte an Thioäther, die bereits bei der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Dialkylsulfiden direkt erhalten worden waren.

Nach diesen Thiolysereaktionen von Chlorsulfonsäure mit verschiedenen Schwefelwasserstoffderivaten wurde das Verhalten der freien Fluorsulfonsäure untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass Fluorsulfonsäure von Schwefelwasserstoff wesentlich langsamer angegriffen wird als Chlorsulfonsäure, wie dies ja auch schon von der Hydrolyse der Fluorsulfonsäure her bekannt ist. An sich verlaufen die Thiolysereaktionen der Fluorsulfonsäure gleich wie die der Chlorsulfonsäure; der wesentliche Unterschied besteht aber ausser der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit darin, dass Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff nur Thioschwefelsäure, nicht aber Trithionsäure ergibt, d.h. dass die zweite Stufe der Reaktion, die Umsetzung von freier Thioschwefelsäure mit Fluorsulfonsäure unter Abspaltung von HF , sich nicht durchführen lässt. Man hat mit dieser Reaktion also eine Möglichkeit, bei der Thiolyse von Halogensulfonsäuren reine Thioschwefelsäure zu erhalten, die nicht von Trithionsäure verunreinigt ist. Fluorsulfonsäure reagiert innerhalb von 20 Std. zu durchschnittlich 70% mit Schwefel-

wasserstoff unter Bildung der Thioschwefelsäure nach folgender Gleichung :



Nachdem die Reaktion von Chlorsulfonsäure und Fluorsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff und seinen Derivaten aufgeklärt war, wurden nun auch noch andere Halogensulfonsäuren und Pseudohalogensulfonsäure auf ihr Verhalten bei der Thio-lyse hin untersucht. An freien Halogensulfonsäuren waren bisher nur die Fluorsulfonsäure und die Chlorsulfonsäure bekannt. Es musste deshalb zunächst ein Verfahren ausgearbeitet werden, nach dem die freie Bromsulfonsäure erhalten wird. Diese Verbindung entsteht nach den vorliegenden Untersuchungen bei der Umsetzung von wasserfreiem Schwefeltrioxyd mit wasserfreiem Bromwasserstoff unter schonenden Bedingungen nach folgender Gleichung



Die freie Bromsulfonsäure ist ziemlich unbeständig; sie zerfällt bereits bei etwa -30° in ätherischer Lösung, wobei primär HBr und SO_3 entsteht; der leicht oxydierbare Bromwasserstoff wird dann von SO_3 zu Brom oxydiert.

Die Umsetzung der neu dargestellten Bromsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff führt wieder zu Thioschwefelsäure und Trithionsäure; daneben kann es aber auch zur Bildung von Tetrathionsäure kommen, die durch Oxydation der Thioschwefelsäure entsteht.

Analoge Versuche zur Darstellung einer Jodsulfonsäure scheiterten an der stark reduzierenden Wirkung des Jodwasserstoffs, der auch bei tiefen Temperaturen unter schonendsten Bedingungen von Schwefeltrioxyd zu einem mehr oder weniger grossen Teil bereits zu elementarem Jod oxydiert wird, weshalb die Isolierung der Jodsulfonsäure bisher nicht gelungen ist.

Pseudohalogensulfonsäuren waren bisher noch nicht in freier Form bekannt. Im Rahmen dieser Arbeiten konnte als erster Vertreter dieser Klasse die Rhodansulfonsäure in freier Form als Ätherat dargestellt werden, einmal bei der Umsetzung von Silberrhodanid mit Chlorsulfonsäure in Äther,



und zum anderen bei der Addition und anschliessenden Protonenwanderung von SO_3 an freien Rhodanwasserstoff, ebenfalls in ätherischer Lösung, nach



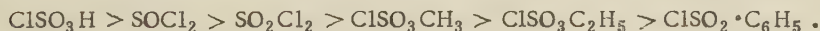
Die freie Rhodansulfonsäure reagiert mit Schwefelwasserstoff noch erheblich langsamer als die Fluorsulfonsäure und zwar wieder nur bis zur Stufe der Thioschwefelsäure, während Trithionsäure nicht gebildet wird. Aber auch die Thioschwefelsäure entsteht nach



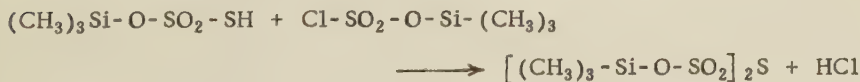
nur in maximal 10proz. Ausbeute nach 20stündiger Einwirkungsdauer von Schwefelwasserstoff.

Noch reaktionsträger als die Rhodansulfonsäure sind gegenüber Schwefelwasserstoff und höheren Schwefelwasserstoffen bzw. Sulfiden die Ester der Halogensulfonsäuren, von denen die Alkylchlorsulfonsäureester näher untersucht wurden. Bei der Umsetzung dieser Verbindungen mit H_2S unter schonenden Bedingungen in ätherischer Lösung entsteht praktisch kein Halogenwasserstoff und keine Alkylthioschwefelsäure. Unter schärferen Bedingungen im Bombenrohr werden die Alkylchlorsulfonsäureester mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von höheren Alkylsulfiden, Wasser und wässriger Salzsäure umgesetzt. Für die Erklärung der gefundenen Zerfallsprodukte wird im beschreibenden Teil der Arbeit ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens verschiedener Halogenderivate der Schwefelsäure gegenüber Schwefelwasserstoff wurde die Kinetik ihrer Umsetzungen mit Laugen bzw. Hydrogensulfiden untersucht und dabei folgende Reihenfolge für die Reaktionsgeschwindigkeiten aufgestellt:

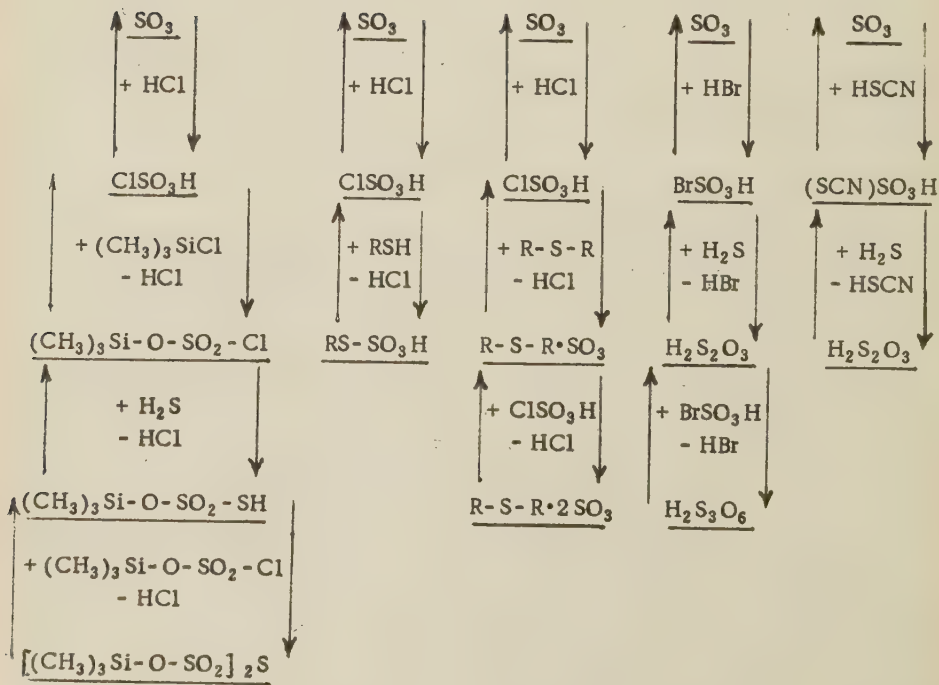
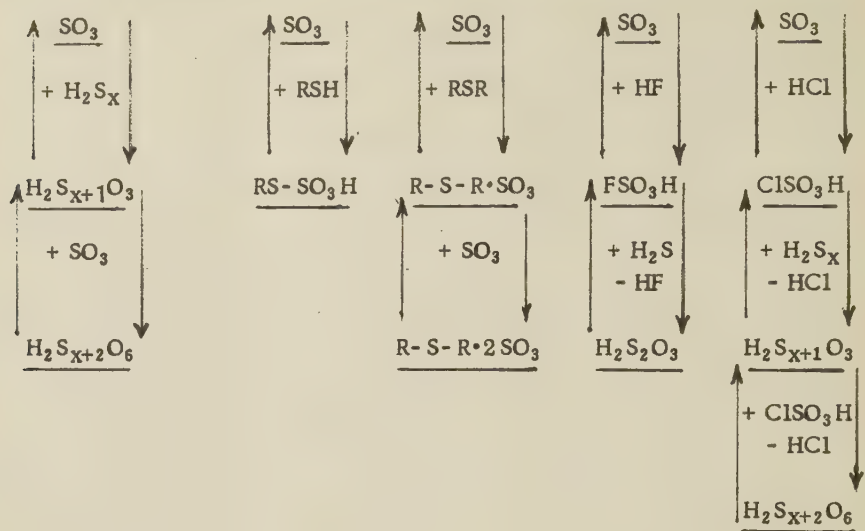


In konsequenter Durchführung der abgeleiteten theoretischen Folgerungen wurden Chlorsulfonsäuresilylester mit Schwefelwasserstoff umgesetzt. Diese Ester reagieren in der Tat wieder viel leichter als die entsprechenden Alkylester, wobei nach

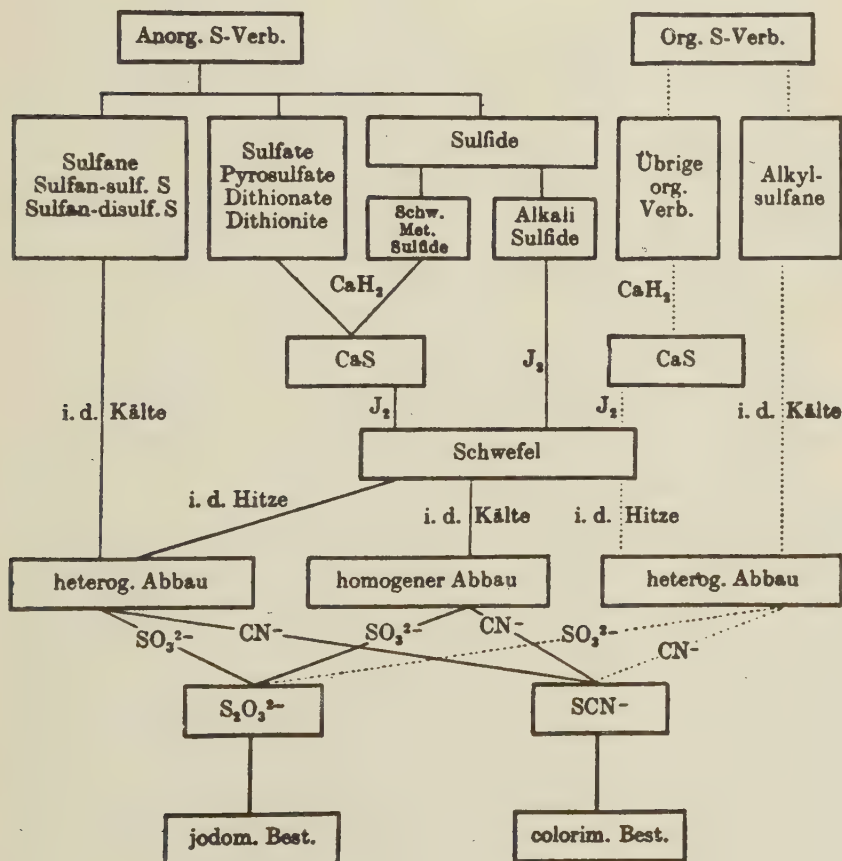


die Silylester der Thioschwefelsäure bzw. Trithionsäure zum ersten Mal dargestellt werden konnten.

Folgende Tabelle zeigt die im ersten Teil der Arbeit untersuchten Reaktionen.



Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des Ablaufs der Einwirkung nukleophiler Agenzien auf kettenförmige Schwefelverbindungen. Es werden insbesondere die Reaktionen von Natriumsulfit und Alkalicyanid mit Sulfanen sowie elementarem Schwefel geprüft und zu quantitativen jodometrischen und kolorimetrischen Bestimmungen ausgebaut. Auf der Grundlage dieser Reaktionen konnte auch ein allgemein anwendbares Verfahren zur Schwefelbestimmung in anorganischen und organischen Verbindungen entwickelt werden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die einzelnen Methoden und Anwendungsmöglichkeiten.



Die Hypothese des stufenweisen Abbaus von Schwefelketten durch basische Stoffe wird anhand einiger Beispiele erklärt und diskutiert. Diese Hypothese ermöglicht ein einfaches Verständnis verschiedenartigster Reaktionen von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus.

E. Literaturverzeichnis

- 1) GEORG RIPLEY, *Pupilla alchemia*, Kassel 1649, S.310.
- 2) THEOPHRAST VON HOHENHEIM, gen. PARACELSUS,
"Von den natürlichen Dingen" in: *Sämtliche Werke*, 1.Abt.,
herausgegeben von K. SUDHOFF, München - Berlin 1930, S.153.
- 3) BASILIUS VALENTINUS, *Universal der ganzen Welt*, Gesamtausgabe
Hamburg 1677, S. 272.
- 4) K.J. PALMER, *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 2360 (1938).
- 5) H. GERDING, J. LECOMTE, *Nature* 142, 718 (1938).
- 6) H. GERDING, W.J. NIJVELD, G.J. MULLER,
Z.phys.Chem. B 35, 193 (1937).
- 7) H. GERDING, N.F. MOERMAN, *Nature* 137, 1033 (1936).
- 8) A. SMITS, N.F. MOERMAN, J.C. PATHUIS,
Z.phys.Chem. B 35, 60 (1937).
- 9) W.H. ZACHARIASEN, *J.Am.Chem.Soc.* 53, 2123 (1931).
- 10) G. HÄGG, *Z.phys.Chem. B* 18, 199 (1932).
- 11) J.A. WASASTJERNA, *Soc.Fenn.Comment.* 1, No.37 (1922 23) 1/7, 5.
- 12) C. PRÉVOST, *Bl.Soc.chim.* (5) 2, 1119 (1935).
- 13) W. KOSSEL, *Ann.Physik* (4), 49, 229 (1916).
- 14) G. N. LEWIS, *J.Am.Chem.Soc.* 38, 762 (1916).
- 15) A. SMITS, *Die Theorie der Komplexität und der Allotropie*,
Verlag Chemie, Berlin 1938, Kapitel IX und X.
- 16) J.W. DÖBEREINER, *Schw. J.* 13, 476 (1815).
- 17) F.C. VOGEL, *Schw. J.* 4, 121 (1812).
- 18) P. BAUMGARTEN, *Chemie* 55, 115 (1942).
- 19) A. GEUTHNER, *Lieb. Ann.* 109, 71 (1859).
- 20) W. BLTZ, E. KEUNECKE, *Z.anorg.allg.Chem.* 147, 171 (1925).
- 21) J. PICCARD, E. THOMAS, *Helv.chim.Acta* 6, 1032 (1923).
- 22) M. SCHMIDT, *Z.anorg.allg.Chem.* 289, 141 (1957).
- 23) C.M. SUTER, P.B. EVANS und J.M. KIEFER,
J.Amer.chem.Soc. 60, 538 (1938).
- 24) P. BAUMGARTEN, *Chem.Ber.* 59, 1976 (1926).
- 25) R. WEBER, *J.prakt.Chem.* (2) 25, 224 (1882).
- 26) R. GRAF, *Chem.Ber.* 89, 1071 (1956).
- 27) G. GORE, *J.chem.Soc.* 22, 368 (1869).
- 28) T.E. THORPE und W. KIRMAN, *J.Chem.Soc. (London)* 61, 921 (1892).
- 29) M.G. AIMÉ, *J.prakt.Chem.* 6, 79 (1835).
- 30) G. TALSKY, *Diplomarbeit Universität München*, 1957, S. 4 und S. 41-44.
- 31) M. SCHMIDT und G. TALSKY, *Chem.Ber.* (1959) im Druck.
- 32) H. BUNTE, *Chem.Ber.* 7, 646 (1874).

- 33) J.B. DOUGLASS und T.B. JOHNSON, J.Amer.chem.Soc. 60, 1486 (1938).
- 34) P. SCHLACK, D.P. 869.066 (1953), Chem.Abs.48, 11485 (1954).
- 35) A. PURGOTTI, Gazz.Chim.Ital. G 20, 25 (1890, erschienen 1891).
- 36) E. WALKER, Biochem. J. 19, 1082 (1925).
- 37) E. WERTHEIM, J.Am.Chem.Soc. 51, 3661 (1929).
- 38) S. KRISHNA und H. SINGH, J.Am.Chem.Soc. 50, 792 (1928).
- 39) A. GUTMANN, Chem.Ber. 42, 228 (1909).
- 40) E. FROMM, Chem.Ber. 41, 3397 (1908).
- 41) P. BAUMGARTEN, Chem.Ber. 63, 1330 (1930).
- 42) N. GAPALA PAI, Indian J. Physics Proc. Indian Ass Cultivat. Sci. 9,
121/30 (1934).
- 43) A.H. NIELSEN, H.H. NIELSEN, J.chem.Phys. 5, 277 (1937).
- 44) A.v. OEFELE, Annalen 132, 82 (1864).
- 45) A.B. BURG, R.J. WAGNER, J.Am.Chem.Soc. 76, 3307 (1954).
- 46) W.A.G. GRAHAM und F.G.A. STONE, Chemistry and Industry, 319 (1956).
- 47) N.F. ALBERTSON und W.C. FERNELIUS, Am.Chem.Soc. 65, 1689 (1943).
- 48) Imperial Chemical Industries Ltd., S. COFFEY, G.W. DRIVER,
D.A.W. FAIRWEATHER und F. IRVING, E.P. 642.206 (1948).
- 49) W. TRAUBE, Chem.Ber. 46, 2513 (1913).
- 50) G. TALSKY, Diplomarbeit, Universität München 1957, S. 6/7 und 44/46.
- 51) H. PRINZ, Annalen 223, 372 (1884).
- 52) G. TALSKY, Diplomarbeit, Universität München 1957, S. 7-30, S. 48-100.
- 53) M. SCHMIDT und G. TALSKY, Angew.Chem. 70, 312 (1958).
- 54) M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem.Ber. 90, 1673 (1957).
- 55) A. KURTENACKER und E. GOLDBACH, Z.anorg.allg.Chem. 160, 177 (1927).
- 56) A. KURTENACKER und K. BITTNER, Z.anorg.allg.Chem. 142, 119 (1925).
- 57) M. SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 175 (1957).
- 58) R. WILLSTÄTTER, Chem.Ber. 36, 1831 (1903).
- 59) J. D'ANS und W. FRIEDERICH, Chem.Ber. 43, 1880 (1910).
- 60) M. SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chemie 289, 158 (1957).
- 61) F. FEHÉR und M. BAUDLER, Z.anorg.allg.Chem. 253, 170 (1945-1947) ;
254, 251; 254, 254 (1947).
- 62) J. BLOCH und F. HÖHN, Chem.Ber. 41, 1961 (1908).
- 63) F. FEHÉR und M. BAUDLER, Z.allg.anorg.Chem. 258, 147 (1949).
- 64) F. FEHÉR und W. KRUSE, Z.allg.anorg.Chem. 293, 302 (1938).
- 65) M. SCHMIDT und H.J. DERSIN, unveröff.Arbeit.
- 66) F. FEHÉR, J. SCHOTTEN und B. THOMAS, Z.Naturf. 13b, 624 (1958).
- 67) W. PETERS, Chem.Ber. 40, 1478 (1907).
- 68) H. BECKURTS, R. OTTO, Chem.Ber. 11, 2061 (1878).
- 69) F. CLAUSNIZER, Chem.Ber. 11, 2012 (1878).
- 70) W. TRAUBE, Chem.Ber. 47, 938/44 (1914).

- 71) Z. CSÜROS, K. ZECH, S. ZECH, Acta chim. Acad. Sci. Hung. 2, 83 (1951).
- 72) G. JANDER, G. SCHOLZ, Z.f. phys. Chem. 192, 163 (1943).
- 73) G. JANDER, B. GRÜTTNER, G. SCHOLZ, Chem. Ber. 80, 279 (1947).
- 74) C. MÄRCKER, Annalen 136, 83 (1865).
- 75) C. PAULY, R. OTTO, Chem. Ber. 9, 1639 (1876); 10, 2181 (1877);
11, 2070 (1878).
- 76) D. T. GIBSON, C. J. MILLER und S. SMILLES, J. Chem. Soc. (London) 127, 1821
(1925).
- 77) HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage (1955),
Bd. IX, S. 689.
- 78) M. SCHMIDT, A. BAUER und H. RAMPF, Angew. Chem. 70, 399 (1958).
- 79) D. EICHELSDÖRFER, unveröffentlichte Arbeiten.
- 80) R. OTTO, Chem. Ber. 9, 1636 (1876), 11, 2070 (1878).
- 81) R. SCHILLER und R. OTTO, Chem. Ber. 9, 1336 (1876).
- 82) HOUBEN-WEYL, Methoden der org. Chemie, Bd. IX, S. 68/72 und 689.
- 83) A. SCHÖBERL, E. LUDWIG, Chem. Ber. 70, 1422 (1939).
- 84) H. B. FOOTNER, S. SMILES, J. Chem. Soc. (London) 91, 2021 (1907).
- 85) P. BEHREND, J. pr. Chem. (2) 15, 28 (1877).
- 86) F. W. BUSHONG, Am. Chem. J. 30, 212 (1903).
- 87) M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 70, 657 (1958).
- 88) A. COLEFAX, J. chem. Soc. (London) 93, 798 (1908).
- 89) F. RASCHIG, Z. angew. und allg. Chem. 33, 261 (1920).
- 90) F. FOERSTER und C. CENTNER, Z. anorg. allg. Chem. 157, 48 (1926).
- 91) A. KURTENACKER, Z. anorg. und allg. Chem. 134, 265 (1924).
- 92) J. A. CHRISTIANSEN u. W. DROST-HANSEN, Nature 164, 759 (1949).
- 93) O. FOSS, Kgl. norske Videnk. Selsk., Skr. 1945, No. 2,
Trondheim (1947); Acta Chem. Scand. 4, 404 (1950).
- 94) A. FAVA, Gass. chim. ital. 83, 87 (1953);
J. Am. Chem. Soc. 78, 5203 (1956).
- 95) A. A. GRINBERG, J. angew. Chem. (russ.) 21, 425 (1948).
- 96) M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 289, 193 (1957).
- 97) O. FOSS, Norske Videnk. Selsk. Forh. 19, No. 20 (1946) 72.
- 98) F. FEHÉR, Ang. Chem. A 59, 33 (1947).
- 99) F. FEHÉR und M. BAUDLER, Z. Elektroch. 47, 844 (1941).
- 100) M. BAUDLER, Diss. Göttingen 1946, S. 76.
- 101) F. FEHÉR, H. KLUG, L. EMMERICH, Z. anorg. allg. Chem. 260, 273 (1949).
- 102) F. FEHÉR, B. TALPAY und E. HEUER, Z. anorg. allg. Chem. 255, 316 (1948).
- 103) C. F. CAPAUN, J. pr. Chem. 21, 310 (1840).
- 104) K. BÜRGER, Die Chemie (jetzt ang. Chemie) 979 (1941); 245 (1942).
- 105) A. WIGGENS, Annalen 29, 319 (1839).
- 106) J. K. BARTLETT, Analytic. Chem. 27, 369 (1955).

- 107) P.D. BARTLETT und R.E. DAVIS, J.Am.Soc. 80, 2513 (1958).
- 108) H. KREBS, E.F. WEBER und H. BALTERS, Z.anorg.allg.Chem. 275, 147 (1954); 281, 187 (1954).
- 109) H. KREBS, F. FASSBENDER und F. JÖRGENS, Chem.Ber. 90, 425 (1957).
- 110) M. SCHMIDT und H. HEINRICH, Ang.Chem. 70, 572 (1958).
- 111) M. SCHMIDT und H. HEINRICH, Ang.Chem. 70, 573 (1958).
- 112) H. HEINRICH, Diplomarbeit Universität München 1958.
- 113) M. SCHMIDT und R.R. WÄGERLE, Ang.Chem. 70, 594 (1958).
- 114) R.R. WÄGERLE, Diplomarbeit Universität München 1959.
- 115) A. KURTENACKER, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart 1938.

Lebenslauf

Am 6.7.1927 wurde ich, Gerhard Talsky, als Sohn des damaligen Betriebsleiters Hans Talsky und seiner Ehefrau Anna, geb. Broschek, in Mährisch Ostrau geboren.

Von 1933 bis 1938 besuchte ich die Volksschule, hierauf von 1938 bis 1943 die Oberrealschule in Mähr. Ostrau. Nach erhaltenem Reifevermerk wurde ich im gleichen Jahre zur Deutschen Wehrmacht eingezogen, wo ich bis zur Kapitulation im Jahre 1945 beim fliegenden Personal den Dienst versah. Im Jahre 1946, nach Entlassung aus der Kriegsgefangenschaft, legte ich an der Oberschule für Jungen in München-Pasing die Reifeprüfung ab. Hierauf arbeitete ich bis Ende 1956 in der chemischen Industrie, zuerst als Laborant, hierauf als staatlich geprüfter Chemotechniker, wo ich reiche Labor- und Betriebspraxis erlangen konnte.

Seit dem Wintersemester 1952/53 bin ich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München immatrikuliert, legte im April 1955 mein Diplomvor-examen und im Oktober 1956 mein Diplom-Hauptexamen ab. Im November 1956 verehelichte ich mich mit Sophie Maria Bscheid. In der Zeit von Januar bis August 1957 führte ich an der Universität München unter der Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. M. Schmidt meine Diplom- und anschliessend meine Doktorarbeit durch. Seit Mai 1957 obliegt mir als Assistent die Ausbildung der Studierenden des höheren Lehramtes im Experimentieren und Vortragen.

